Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Library
of the
University of Wisconsin

Digitized by Google

12-6-4

Digitized by Google

Digitized by Google

Jahrbuch der Elektrochemie

und

angewandten physikalischen Chemie.

Begründet und bis 1901 herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst und **Prof. Dr. W. Borchers.**

Berichte

über die

Fortschritte des Jahres 1908.

Unter Mitwirkung der Herren Geh. Hofrat Prof. Dr. K. Elbs-Gießen, Dr. V. Ehrlich-Wien, Privatdozent Dr. G. Grube-Dresden, Direktor Ingenieur J. Heß-Wien, Prof. Dr. R. Kremann-Graz, Dr. K. Kurz-Bremen, Prof Dr. Lottermoser-Dresden, Dr. H. Pick-Berlin, Privatdozent Dr. Fr. Russ-Wien, Chemiker M. Spitzer-Jajce, Prof. Dr. Stockmeier-Nürnberg und Dr. A. Wacker-Wien

herausgegeben

von

Prof. Dr. **Julius Meyer.**
Breslau.

XV. Jahrgang.
I. Hälfte (Bogen 1 bis 37).

Halle a. d. S.
Verlag von Wilhelm Knapp
1913.

Digitized by Google

Digitized by Google

252337
JAN 24 1922.
S
.J19
15
1

Vorrede.

Die Fertigstellung dieses Bandes des Jahrbuches hat sich durch die Ungunst der Verhältnisse etwas verzögert. Das lag nicht zum geringsten Teile an der außergewöhnlich großen Anzahl von Abhandlungen und Untersuchungen im Gebiete der physikalischen Chemie und ihrer Grenzgebiete, die wiedergegeben werden mußten. Besonders das Feld der Kolloidchemie ist ungemein fleißig bebaut worden, wie der große Umfang dieses Abschnittes beweist. Ein anderer Grund der Verzögerung lag in der mit sehr großen Schwierigkeiten verbundenen Anwerbung von Mitarbeitern für den technischen Teil des Jahrbuches. Damit hoffe ich nun die Hauptschwierigkeiten für ein geregeltes und pünktliches Erscheinen des Jahrbuches aus dem Wege geräumt zu haben und bitte die Gunst, deren sich das Jahrbuch für Elektrochemie auf fast allen Seiten bisher zu erfreuen hatte, auch durch Übersendung von Sonderabdrücken ausdrücken zu wollen.

Breslau, April 1913.
Chemisches Institut der Kgl. Universität.

Julius Meyer.

Digitized by Google

Digitized by Google

I.

Wissenschaftlicher Teil.

Digitized by Google

Digitized by Google

I. Allgemeines.

Naturkonstanten.

In der Eröffnungsrede zu seinen Vorlesungen an der Berliner Universität im Sommer 1907 äußerte sich Th. W. Richards[1]: „Die Frage, ob die angeblichen Konstanten der physik. Chemie in Wirklichkeit Konstanten sind oder innerhalb kleiner Grenzen schwanken, ist von weitgehendem Interesse und hervorragender Wichtigkeit für die wissenschaftliche Chemie im besondern, sowie für die Naturphilosophie im allgemeinen. Wenn die letztere der beiden Möglichkeiten wahr ist, dann müssen die Umstände, welche jede Änderung begleiten, mit der größten Genauigkeit bestimmt werden, um den Endgrund ihres Auftretens aufzufinden."

In diesem Sinne hat auch H. Landolt[2] seine Unterss. über die fraglichen Änderungen des Gesamtgewichtes chem. sich umsetzender Körper durchgeführt und beendet. Das Schlußergebnis der äußerst mühevollen und sorgfältigen Arbeit, die sich über neun Jahre hin erstreckte, lautet, daß bei allen vorgenommenen 15 chemischen Umsetzungen eine Änderung des Gesamtgewichtes der Stoffe nicht hat festgestellt werden können. Die beobachteten minimalen Abweichungen von der völligen Gewichtsgleichheit, die fast sämtlich unterhalb des für das ganze Arbeitsverfahren festgestellten maximalen Versuchsfehlers $\pm$ 0,030 mg bleiben, beruhen auf äußeren physik. Ursachen und sind nicht durch die chem. Rk. veranlaßt.

Neben dieser Strömung, solche Naturphänomene, die man vielfach a priori als richtig angenommen hat, auch empirisch sicherzustellen und experimentell zu beweisen, läuft noch eine andere entgegengesetzte, nämlich der Versuch, die Gesetze von den einfachen und multiplen Proportionen, die empirisch erkannt worden sind,

1) Chemikerz. **31**. 460 (1907).

2) Z. physik. Chem. **64**. 581; Berl. Akad. Ber. **1908**. 354. Vergleiche hierzu auch T. H. Laby, Chem. News **97**. 1.

Digitized by Google

nun auch aprioristisch ohne experimentelle Erfahrung abzuleiten. Indessen sind diese Versuche[1] bisher stets auf Widerspruch gestoßen. Auch O. de Vries[2] kommt bei einer Diskussion der Frage zu dem Resultat, daß die stöchiometrischen Gesetze als experimentelle Ergebnisse der Forschung aufzufassen sind. Die von den versch. Forschern (F. Wald, W. Ostwald, C. Benedicks, E. Baur u. a.) gegebenen Ableitungen der stöchiometrischen Gesetze sind keine aprioristischen. Sie stützen sich, soweit sie dieselben wirklich ableiten, auf ein experimentelles Material, das den üblicherweise zur Begründung dieser Gesetze verwendeten Tatsachen völlig gleichwertig ist. Sie bilden somit gegenüber dieser üblichen Ableitung direkt aus dem Experiment nichts prinzipiell Neues, stehen dieser Methode aber an Einfachheit nach.

Hierzu bringt F. Wald[3] eine neue Darlegung seiner Gedanken über die Ableitung stöchiometrischer Gesetze, in welcher er das in Frage stehende Problem jetzt dahin präzisiert, aus rein qualitativen Feststellungen quantitative Gesetze abzuleiten, wie z. B. Richter aus der Tatsache, daß Lsgg. von Salzen bei ihrer Mischung trotz Umsetzung neutral bleiben, stöchiometrische Beziehungen ableiten konnte.

Sehr treffend sagt E. Baur[4], daß man die Atomhypothese seit Wald doch mit anderen Augen ansieht.

Die allgemeine Bedeutung der Atomhypothese betont W. Kurbatow.[5]

Atomgewichte. — Der internationale Atomgewichts-Ausschuß bringt in seinem Berichte[6] keine Änderungen der Atomgewichte, trotzdem eine größere Anzahl von Atomgewichtsbestimmungen durchgeführt worden ist. Nur das Dysprosium ist neu hinzugefügt worden.

Internationale Atomgewichte.

(Vergleiche Tabelle S. 5.)

Der internationale Ausschuß stellt für das kommende Jahr eine Neuberechnung der Atomgewichte auf Grund der neuen Werte der Elemente Ag, N, S, Cl usw. in Aussicht.

---

1) Jahrb. Elch. **11**. 83 (1904); **13**. 81 (1906); **14**. 23 (1907).

2) Z. physik. Chem. **62**. 308. Vergleiche dazu auch E. Baur, Z. physik. Chem. **62**. 760.

3) Ib. **63**. 307. Vergleiche auch Österr. Chemikerz. (2) **11**. 50.

4) Ib. **62**. 760.

5) J. russ. phys. chem. Ges. **39**. Chem. Teil, 1181.

6) Berl. Ber. **41**. 1.

Digitized by Google

Ag	Silber	107,33	H	Wasserstoff .	1,008	Rb	Rubidium . .	85,5
Al	Aluminium .	27,1	He	Helium . . .	4,0	Rh	Rhodium . .	103,0
Ar	Argon	39,9	Hg	Quecksilber .	200,0	Ru	Ruthenium .	101,7
As	Arsen	75,0	In	Indium . . .	115	S	Schwefel . . .	32,06
Au	Gold	197,2	Ir	Iridium . . .	193,0	Sb	Antimon . . .	120,2
B	Bor	11,0	J	Jod	126,97	Sc	Scandium . .	44,1
Ba	Barium . . .	137,4	K	Kalium	39,15	Se	Selen	79,2
Be	Beryllium . .	9,1	Kr	Krypton . . .	81,8	Si	Silicium . . .	28,4
Bi	Wismut . . .	208,0	La	Lanthan . . .	138,9	Sm	Samarium . .	150,3
Br	Brom	79,96	Li	Lithium . . .	7,03	Sn	Zinn	119,0
C	Kohlenstoff .	12,00	Mg	Magnesium .	24,36	Sr	Strontium . .	87,6
Ca	Calcium . . .	40,1	Mn	Mangan . . .	55,0	Ta	Tantal	181
Cd	Cadmium . .	112,4	Mo	Molybdän . .	96,0	Tb	Terbium . . .	159
Ce	Cerium . . .	140,25	N	Stickstoff . .	14,01	Te	Tellur	127,6
Cl	Chlor	35,45	Na	Natrium . . .	23,05	Th	Thor	232,5
Co	Kobalt	59,0	Nb	Niobium . . .	94	Ti	Titan	48,1
Cr	Chrom	52,1	Nd	Neodymium .	143,6	Tl	Thallium . . .	204,1
Cs	Caesium . . .	132,9	Ne	Neon	20	Tu	Thulium (?) .	171
Cu	Kupfer	63,6	Ni	Nickel	58,7	U	Uran	238,5
Dy	Dysprosium .	162,5	O	Sauerstoff . .	16,00	V	Vanadium . .	51,2
Er	Erbium . . .	166	Os	Osmium . . .	191	W	Wolfram . . .	184
Eu	Europium . .	152	P	Phosphor . .	31,0	X	Xenon	128
F	Fluor	19,0	Pb	Blei	206,9	Y	Yttrium . . .	89,0
Fe	Eisen	55,9	Pd	Palladium . .	106,5	Yb	Ytterbium (?)	173,0
Ga	Gallium . . .	70	Pr	Praseodym .	140,5	Zn	Zink	65,4
Gd	Gadolinium .	156	Pt	Platin	194,8	Zr	Zirkonium . .	90,6
Ge	Germanium .	72,5	Ra	Radium . . .	225			

Es muß an dieser Stelle auf die sorgfältigen kritischen Durchrechnungen der Atomgewichte des Wasserstoffs und der Elemente der ersten Gruppe des periodischen Systems hingewiesen werden, die B. Brauner in der ersten Abteilung des zweiten Bandes von Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie durchgeführt hat. Vor allem sei auf den Abschnitt über die fundamentalen Atomgewichte der Elemente Na, K, Ag, Cl, Br und J hingewiesen.

Gasdichten. — Während die Bestimmungen der Atomgewichte bis vor einigen Jahren ausschließlich auf gravimetrischem Wege vorgenommen wurden, wendet man jetzt auch gasometrische Methoden an, indem die Gasdichten genau bestimmt und dann mit Hilfe der van der Waalsschen Gleichung und entsprechender Korrekturen auf den Normalzustand umgerechnet werden. Diese Unterss. werden in sorgfältigster und umfassendster Weise von Ph.-A. Guye und seinen Schülern gepflegt, denen als Gegner bei der Korrektion der

Digitized by Google

gefundenen Gasdichten D. Berthelot gegenübersteht.[1] Ph.-A. Guye hat nun mehrere experimentelle Unterss. über die physik.-chem. Eigenschaften einiger Gase in einer umfangreichen, mustergültigen Arbeit[2] zusammengefaßt. An den experimentellen Arbeiten, die teilweise schon früher veröffentlicht sind, waren außer Guye noch Al. Pintza, A. Jacquerod, Ch. Davila, G. Ter Gazarian, O. Scheuer und E. Briner beteiligt. Außer den Dichten der Gase wurden auch noch die Kompressibilitäten und in einigen Fällen auch die kritischen Daten bestimmt, da diese zur Korrektion der gefundenen Gasdichten, sei es nach der Methode der korrespondierenden Dichten oder nach der Methode der Reduktion mit Hilfe der kritischen Konstt., erforderlich sind. Auf die sinnreiche und zum Teil recht mühevolle Ausführung der Versuche kann hier nicht eingegangen werden, wodurch aber der Bedeutung der Arbeit kein Abbruch geschehen soll. Die experimentellen Ergebnisse sind folgende, wo L das Gewicht eines Normalliters des Gases in g angibt, d. h. eines Liters bei 0° und 760 mm auf dem Meeresniveau unter 45° Breite. A ist der Kompressibilitätskoeff. für cm Hg, bzw. Atm., p_c und t_c sind die kritischen Drucke und Tempp.

In nebenstehender Tabelle sind die Ergebnisse der Unterss. von G. Baume[3] über die Dichten des SO_2, $(CH_3)_2O$ und CH_3Cl und von G. Baume und F. L. Perrot[4] über die Dichte des H_2S aufgenommen.

Guye hat die in den Jahren 1904 bis 1906 unter seiner Leitung ausgeführten Unterss. über Gasdichten noch an mehreren anderen Stellen in kürzerer Form veröffentlicht[5] und seine Ergebnisse mit denen anderer Forscher verglichen.

In einer recht klar geschriebenen Abhandlung zeigt dann A. Jacquerod[6], wie man von den experimentell gefundenen Gasdichten zu den Atomgewichten gelangen kann. Er unterscheidet hierbei vier physik.-chem. Methoden: 1. Methode der Grenzdichten; 2. Methode der Reduktion der kritischen Konstt. in der van der Waalsschen Zustandsgleichung; 3. Methode mit Benutzung hoher Tempp.; 4. Methode der Mol-volumina und der korrespondierenden Dichten.

---

1) Jahrb. Elch. **14**. 5 (1907).

2) Mémoires de la Soc. Phys. et d'Hist. natur. Genève **35**. 547.

3) J. chim.-phys. **6** 1.

4) Ib. **6**. 610.

5) Arch. Genève (4) **33**. 34 (1907); Chem. N. **96**. 175 (1907); Physik. Z. **9**. 47 (1908).

6) Rev. gén. d. scienc. **19**. 443.

Digitized by Google

Gas	L	Dichte	bei p mm Hg	$A_{40-80\text{ cm}}$	$A_{20-40\text{ cm}}$	$A_{0-1\text{ Atm.}}$	p_c	t_c
CO_2	1,9768	—	—	—	—	—	—	—
NH_3	0,7708	—	—	+0,0002008	+0,0001997	+ 0,01521	109,6 Atm.	132,3°
N_2O	1.9777	—	—	—	—	—	—	—
O_2	1,4292	—	—	+0,0000127	—	+ 0,00097	—	—
SO_2	2,9266	2,1789	570	+0,0003137	+0,0003105	+ 0,02379	78,0 Atm.	157,2°
		1,4456	380	—	—	—	—	—
N_2+3H_2	0,37989	—	—	—	—	—	—	—
NO	1,3402	—	—	+0,000154	—	+ 0,00117	—	—
HCl	1,6398	—	—	—	—	—	83,6 Atm.	51,8°
H_2	—	—	—	−0,0000069	—	− 0,00052	—	—
He	—	—	—	−0,0000079	—	− 0,00060	—	—
PH_3	—	—	—	—	—	—	64,5 Atm.	51,3°
$(CH_3)_2O$	2,1096	1,3790	501,37	—	—	+ 0,02656	53,0 „	127,1°
		1,0391	379,40					
CH_3Cl	2,3045	1,6495	547,40	—	—	+ 0,02215	65,85 „	143,2°
		1,0228	341,45					
H_2S	1,5392	—	—	—	—	—	—	—
CH_4	0,7168	—	—	—	—	—	—	—
C_2H_6	1,3567	—	—	—	—	—	—	—

Um die van der Waalssche Gleichung bei diesen Mol-gewichtsbestimmungen mit den Versuchsergebnissen noch besser übereinstimmend zu machen, will G. Baume[1] noch eine dritte Konst. c hinzufügen, wodurch natürlich ein besserer Anschluß als mit der zweikonstantigen Gleichung erzielt wird.

Während sich nun aus den Guyeschen Bestimmungen die Atomgewichte des N, S und C in ziemlich guter Übereinstimmung mit den gravimetrisch gefundenen berechnen lassen, haben R. W. Gray und F. P. Burt[2] in analoger Weise das Verhältnis der Atomgewichte H : Cl aus der Dichte des HCl zu bestimmen gesucht. Sie fanden das Gewicht eines Normalliters zu 1,63885 g. Das Vol-verhältnis H_2 : HCl ist 1,00790 ± 0,00002.

Die Dichten des Kryptons und Xenons hat R. B. Moore[3] an sehr reinen Präparaten bestimmt, die aus den Rückständen von 120 Tonnen flüssiger Luft gewonnen worden waren. Auf $H_2 = 1$ bezogen, ergab sich die Dichte des Xe = 65,35, die des Kr = 41,506. Unter der gerechtfertigten Annahme, daß beide Gase einatomig

1) Arch. de Genève **26**. 347.
2) Proc. Chem. Soc. **24**. 215.
3) J. Chem. Soc. **93**. 2181; Proc. Chem. Soc. **24**. 272.

Digitized by Google

sind, ergibt sich dann das Atomgewicht Xe = 130,70, Kr = 83,012, bezogen auf O = 16,000.

Definitionen. — Im Jahre 1906 sind eine größere Anzahl von Vereinen zur Gründung eines Ausschusses für Einheiten und Formelgrößen (A. E. F.) zusammengetreten.[1] Der A. E. F. bringt jetzt[2] seine ersten Vorschläge für die Festlegung von Begriffen und Einheiten.

I. Begriffsbestimmung für Potential, Potentialdifferenz, Elektromotorische Kraft, Spannung, Spannungsdifferenz.

1. Zwischen den Punkten A und B besteht eine elektrische Spannung P_{AB}, wenn die Arbeit $\varepsilon \cdot P_{AB}$ aufgewendet werden muß, um die Elektrizitätsmenge ε von B nach A zu schaffen. Die elektrische Spannung P_{AB} ist demnach ihrem Zahlenwerte und ihrem Vorzeichen nach gleich der Arbeit, die aufgewendet werden muß, um die positive Einheit der Elektrizitätsmenge von B nach A zu schaffen. Ist die Größe dieser Arbeit von dem Wege zwischen A und B abhängig, so ist der Weg anzugeben. Die Spannung bezieht sich immer auf zwei Punkte.

2. Ist die Arbeit, die aufgewendet werden muß, um die positive Einheit der Elektrizitätsmenge von dem Punkte B zu dem Punkte A zu schaffen, ihrer Größe nach von dem Wege zwischen A und B unabhängig, so bezeichnet man die Spannung auch als Potentialdifferenz Δ_{AB} zwischen A und B.

3. Der Minuend der Potentialdifferenz ist das Potential von A, der Subtrahend das Potential von B. Das Potential der Erde wird in der Regel gleich Null gesetzt. Demnach ist unter dem Potential V eines Punktes schlechthin seine Potentialdifferenz gegen die Erde zu verstehen. Es ist aber zu beachten, daß das Potential in mehrfach zusammenhängenden Räumen oft vielwertig ist und daß in Wirbelfeldern überhaupt kein Potential besteht. Das Potential bezieht sich immer auf einen Punkt, die Potentialdifferenz auf zwei Punkte.

4. Unter der Spannungsdifferenz $P_1 - P_2$ ist die Differenz zweier Spannungen zu verstehen. Sie bezieht sich immer auf vier Punkte.

5. Unter elektromotorischer Kraft (EMK) versteht man die Fähigkeit eines Systems (einer Elektrizitätsquelle), Spannungen

1) Z. f. Elektroch. **12**. 500 (1906); **13**. 352 (1907).
2) Ib. **14**. 741.

Digitized by Google

zu erzeugen. Die EMK wird gemessen durch die Spannung zwischen den Enden der offenen Elektrizitätsquelle. Sofern es sich um die in einem geschlossenen Kreise induzierte EMK handelt, denke man sich den Kreis aufgeschnitten und die Spannung längs der unendlich kurzen Verbindungslinie zwischen den Enden gemessen.

II. Leitfähigkeit und Leitwert.

Das Reziproke des Wid. heißt Leitwert, seine Einheit im praktischen elektromagnetischen Maßsystem Siemens. Das Symbol für diese Einheit ist *S*.

Das Reziproke des spezifischen Wid. heißt Leitfähigkeit oder spezifischer Leitwert.

III. Der Wert des mechanischen Wärmeäquivalents.

1. Der Arbeitswert der 15°-Kalorie ist $4{,}189 \cdot 10^7$ Erg.

2. Der Arbeitswert der mittleren (0° bis 100°) Kalorie ist dem Arbeitswert der 15°-Kalorie als gleich zu erachten.

3. Der numerische Wert der Gaskonst. ist $R = 0{,}8316 \cdot 10^8$, wenn als Einheit der Arbeit das Erg gewählt wird; $R = 1{,}985$, wenn als Einheit der Arbeit die Grammkalorie gewählt wird.

4. Die Konst. des Jouleschen Gesetzes ist 0,2387.

Zu diesen Vorschlägen sind noch eingehende Erläuterungen gegeben, auf die hier nur verwiesen werden kann.

Periodisches System.

Die von W. Ramsay entdeckte merkwürdige Tatsache, über die schon im vergangenen Berichtsjahre referiert worden ist, daß nämlich ein Element zerfallen kann, darf jetzt wohl als sicher festgestellt betrachtet werden[1] und hat Veranlassung gegeben, den Begriff des Elementes etwas genauer zu präzisieren. An der alten Boyleschen Definition hat A. Mieli[2] jetzt allerlei auszusetzen, um dafür eine äußerst umständliche Bestimmung mit phasentheoretischem Anstrich zu geben.

Die Tatsache, daß ein chemisches Element unter gewissen Umständen in einfachere Bestandteile, in Elemente von geringerem Atomgewichte zerfallen kann, legt natürlich den Gedanken nahe, daß auch eine Synthese von Elementen mit höherem Atomgewicht möglich ist, daß also die alchemistischen Versuche, Gold zu machen, doch nicht so utopisch und lächerlich gewesen sind, wie vielfach

1) J. chim.-phys. **5**. 647 (1907); Arch. Sc. phys. et nat. Genève (4) **25**. 329.

2) Riv. Scient. Industr. **39**. 133 (1907); Atti R. Accad. Linci Rom. (5) **17**. I. 374, 420; Gaz. chim. **38**. II. 275, 280.

Digitized by Google

geglaubt wird. Anderseits hat auch die Annahme einer den Elementen zugrunde liegenden Urmaterie wiederum neue Nahrung erhalten.

Recht phantasievolle Gedanken über die Entwicklung und die Umwandlung der chem. Elemente haben A. C. und A. E. Jessup[1] veröffentlicht. Nachdem es sicher ist, daß die radioaktiven Stoffe in einfachere Bestandteile zerfallen können, halten sie einen solchen Zerfall auch bei Elementen von niedrigem Atomgewicht für wahrscheinlich. Umgekehrt nehmen sie dann auch einen Aufbau der Elemente an und glauben einen Beweis dafür in der Zusammensetzung der Nebelflecken zu erblicken. Ein Nebelfleck ist um so kompakter, je höher die Atomgewichte der darin enthaltenen Elemente sind, je weiter also auch der Nebelfleck in seiner Entwicklung vorgeschritten ist. Zum Aufbau der Elemente benötigen die Gebr. Jessup noch zwei neue Elemente, Protoberyllium und Protobor, vom Atomgewichte 1,33 und 2. Die Elemente sollen aus Ringen bestehen und durch Hinzutritt eines neuen Ringes das nächste Element entstehen.

Die Ansichten der Gebr. Jessup hat übrigens Hugh Ramage[2] schon früher ausgesprochen.

Eine graphische Darstellung des periodischen Systems gibt N. Delauney.[3] Bemerkenswert ist, daß die Perioden He—F, Ne—Cl, K—Mn Wellenzüge bilden. Die Summe der Atomgewichte symmetrischer Elemente ist konstant: He + F = Li + O = Be + N = B + C = 23 usw. Dabei sind die Atomgewichte in recht roher Weise abgerundet, so daß diese arithmetische Merkwürdigkeit (eine unter vielen) bei genauerer Betrachtung stark verliert.

Eine recht eigentümliche Zahlenbeziehung zwischen Atomgewichten glaubt H. Wilde[4] aufgedeckt zu haben. Er multipliziert das Atomgewicht des Elementes der zweiten Horizontalreihe (z. B. Na = 23) mit einer ganzen Zahl (9) und zieht von der Summe das Atomgewicht des Elementes der ersten Gruppe (Li = 7) ab. Auf diese Weise erhält er z. B. Hg = 9 · 23 — 7 = 200. Deshalb gehört Hg in die erste Gruppe, Pb in die zweite! In der ersten Gruppe fehlen nach seiner Rechnung noch zwei Elemente mit den Atomgewichten 154 und 177. Dem Ra kommt das Atomgewicht 184 zu, dem zwar das für die Formel RaCl (!) berechnete mit 191 nicht

1) Phil. Mag. (6) **15**. 21.
2) Ib. (6) **15**. 396.
3) Chem. N. **97**. 99.
4) Phil. Mag. (6) **16**. 824.

Digitized by Google

völlig entspricht. Wilde hilft sich bei dieser Unstimmigkeit mit der Annahme, daß das verwendete Präparat mit Ur verunreinigt gewesen ist.

G. Woodiwiss[1] wiederum erhält eine gewisse Periodizität dadurch, daß er als Ordinaten die „einwertigen Dichten" der Elemente aufträgt, d. h. die Dichte, dividiert durch die Valenz. Allerdings muß er einigen Elementen Gewalt antun, indem er Cu, Ag und Au als siebenwertig betrachtet. Später[2] findet er, daß sich die Dichten korrespondierender Elemente der nichtmetallischen Gruppen ungefähr wie die Quadratwurzeln aus den Valenzzahlen verhalten. Allerdings müssen dann Ar, Kr und Xe halbwertig sein.

Daß zwischen den Atomgewichten keine exakten Beziehungen existieren, sucht D. F. Comstock[3] dadurch zu erklären, daß nach der Elektronentheorie die Masse eines Atoms der darin enthaltenen elektrischen Energie proportional ist, und daß ein Teil dieser Energie bei Rkk. abgegeben wird.

Auch W. Denham Verschoyle[4] erwartet einfache, zahlenmäßige Beziehungen zwischen den Atomgewichten, da er mit Lockyer einen Aufbau aus einfacheren Bestandteilen annimmt. Er stellt ein besonderes System der Elemente auf, indem er von einem Basiselement ausgeht, z. B. von He = 4, und nun durch Addition von 4 zu den nächsten Elementen gelangt: Be = 4 + 4, C = 4 + 2·4, O = 4 + 3·4 usw. Daß hierbei nur sehr abgerundete Atomgewichte benutzt werden können, stört Verschoyle nicht weiter. Er sucht sich dann mit der Addition von freien Korpuskeln zu helfen.

Die schwierige Frage nach der Stellung der Elemente der seltenen Erden im periodischen System hat B. Brauner[5] in einem Vortrage vor der Bunsengesellschaft eingehend behandelt, und er hat entsprechende Änderungen im natürlichen System der Elemente vorgeschlagen. Erwähnenswert ist, daß er neben den Atomgewichten auch physik.-chem. Eigenschaften zur Charakterisierung und Klassifizierung heranzieht, so die elektrische Leitf., die Hydrolyse. Von Interesse ist der Hinweis, daß B. Brauner das alte Didym schon drei Jahre vor Auer v. Welsbach in zwei Komponenten Di-α und Di-β zerlegt hat, die dem heutigen Neodym und Praseodym entsprechen.

---

1) Chem. N. **97**. 99.
2) Ib. **97**. 122.
3) Ib. **98**. 178.
4) Chem. N. **97**. 226.
5) Z. f. Elektroch. **14**. 525.

Digitized by Google

Eine recht merkwürdige neue periodische Funktion des Atomgewichtes hat V. Pöschl[1] aufgefunden. Er trägt nämlich als Abszisse die Atomgewichte, als Ordinate aber die auf der Erde vorhandene Masse des betreffenden Elementes auf. Dabei zeigt sich, daß die auf der Erde vorhandene Masse eines Elementes eine periodische Funktion des Atomgewichtes ist. Die Beschränkung auf die Erde dürfte aber wohl etwas willkürlich sein. Wenn Pöschl die übrigen Planeten sämtlich oder teilweise einbezieht, wird die Periodizität wahrscheinlich verloren gehen.

Eine Erklärung des periodischen Systems sucht H. Strache[2] mit Hilfe der Elektronentheorie zu geben. Sie ist indessen so spekulativer Natur, daß sich eine Darlegung an dieser Stelle erübrigt.

Die inverse Stellung von J und Te im periodischen System hat wiederholt (z. B. B. Brauner) die Vermutung auftauchen lassen, daß das gewöhnliche Tellur ein Gemenge zweier ähnlicher Elemente ist, von denen das eine ein geringeres Atomgewicht als J besitzt. W. Bettel[3] glaubt diese Annahme durch Beobachtungen der Erstarrungsprodukte von Ag-Te-Legierungen bestätigen zu können. Aber H. Br. Baker[4] weist auf das völlig Ungenügende derartiger Beobachtungen und Schlüsse hin.

In der natürlichen Gruppe der Edelgase des periodischen Systems sind hinter dem Xenon noch einige Lücken mit höheren Atomgewichten vorhanden. W. Ramsay[5] hat in den Rückständen von 25 Tonnen flüssiger Luft vergeblich nach den fehlenden Elementen gesucht und kommt zu dem Schluß, daß diese Lücken instabilen Elementen entsprechen, wahrscheinlich einer Radium-, Thorium- oder Aktiniumemanation. Auch R. B. Moore[6] hat das gesuchte Element nicht finden können, obwohl er es in den Rückständen von 19 Tonnen flüssiger Luft hätte erkennen müssen, wenn es in der Luft im Betrage von 1:2560000000 vorhanden gewesen wäre.

Atomtheorie.

In der Wilde-Lekture vor der Manchester Literary and Philosophical Society hat J. Larmor[7] dargelegt, aus welchen Gründen

1) Z. physik. Chem. **64**. 707.
2) Phys. Ges. **6**. 798.
3) Chem. N. **97**. 169.
4) Ib. **97**. 209.
5) Proc. Roy. Soc. A. **81**. 178; Arch. de Genève **26**, 237.
6) Ib. **81**. 195.
7) Chem. N. **97**. 109.

Digitized by Google

die Physiker der Materie eine diskontinuierliche Struktur zuschreiben und so die Annahme einer Atomtheorie unterstützen.

Eine längere Abhandlung über die Bedeutung der jetzt vielfach kritisch beleuchteten Atomhypothese bringt W. H. Kurbatow[1] mit folgenden Schlußsätzen: „Ich habe im vorstehenden Aufsatz zu zeigen gesucht, daß 1. die chem. Grundvorstellungen von einer bestimmten Verbindung ohne die Atomhypothese überhaupt nicht formuliert werden können, und daß auch die Lehre von den Elementen (Lavoisier-Mendelejew) und die Grundgesetze (Dalton und Mendelejew) abgeleitet worden sind, indem man jene Hypothese zur Richtschnur genommen, daß 2. bei Anwendung jener Hypothese auf Gebiete, die kaum untersucht worden sind, man zu Schlüssen gelangt, die zu einer Orientierung auf solchen Gebieten ihre Dienste leisten. Wie ich glaube, kann man hierin ein Kennzeichen dessen erblicken, daß die Atomhypothese, wie auch mol-kinetische und andere Hypothesen, die man durch die gesamte Geschichte der Wissenschaften hindurch verfolgen kann, ebensolche Grundpfeiler für die wissenschaftlichen Unterss. bilden, wie jene Wahrheiten, die wir dank ihrer Augenscheinlichkeit für Axiome ansehen.“ In der Abhandlung selbst versucht Kurbatow, die Atom- bzw. Elektronentheorie auf den Bau der Metalle anzuwenden, der nach seinen Darlegungen besonders einfach sein soll, meistens einatomig. Als Vergleichstemp. schlägt Kurbatow diejenige Temp. beim Drucke 0 vor, bei welcher die kristallbildende Kraft mit der Energie der Wärmebewegung im Gleichgewichte steht, also die Schmelztemp. unter dem Drucke 0.

Die Gegensätze, welche zwischen der atomistischen und der energetischen Weltanschauung bestehen, sucht L. Pissarjewski[2] dadurch auszugleichen, daß er im Anschluß an Äußerungen von Righi, Balfour, Stark u. a. der Energie atomistische Struktur zuschreibt.

Die Tatsache, daß radioaktive Elemente zerfallen können, und zwar unter Entsendung von negativen Elektronen, hat die Frage nach dem Bau der Atome außerordentlich in Fluß gebracht. So untersucht W. Ramsay[3] die Frage, ob man nicht das Elektron selbst als chem. Element betrachten könne. Einen Mangel an negativer Elektrizität, also das Fehlen negativer Elektronen, bezeichnet man als positive Elektrizität. Die Verb. zwischen negativen

1) J. russ. phys. chem. Ges. **39**. 1181, 1216.
2) Ib. **40**. 444.
3) Chemikerz. **32**. 437; J. Lond. Chem. Soc. **93**. 774.

Digitized by Google

Elektronen und materiellen Atomen (= Ionen) finden sich in allen Aggregatzuständen. So ist das metallische Natrium als Verb. eines noch unbekannten, elektronfreien Stoffes mit dem Elektron ε aufzufassen. Ramsay will die Valenzstriche durch Pfeile ersetzen, wo die Pfeilrichtung die Richtung des Überganges der Elektronen anzeigt: $H \rightarrow \overset{H}{\underset{N}{\downarrow\uparrow}} \leftarrow H$. Die Fluoreszenz und Tautomerie soll auf einer Oszillation des Elektrons beruhen, dessen Schwingung in einer zum mindesten ultravioletten Färbung zum Ausdruck kommt.

Einen fesselnden Vortrag über die Struktur des Atoms hat O. Lodge[1] gehalten, in welchem er die Atome mit großer Sicherheit als etwas Reales hinstellt. Er legt in recht verständlicher Weise dar, wie man mit Hilfe der Optik und der Radioaktivität auf Grund der Elektronentheorie den inneren Bau der Atome erforschen kann. Auch H. A. Lorentz[2] hat sich in allgemein verständlicher Weise über das Licht und die Struktur der Materie geäußert.

Über den Aufbau der Atome aus Elektronen, die Anzahl derselben im Atom usw. wird im Abschnitt Radioaktivität ausführlich berichtet werden.

Eine recht hypothetische Ansicht über die chem. Zus. der Materie hat E. Mulder[3] zutage gefördert. Er setzt die Moleküle in üblicher Weise aus Atomen zusammen. Diese Atome bestehen dann aus Atomen zweiter Ordnung, diese wieder aus solchen dritter Ordnung usw., bis schließlich die Materie aus unendlich kleinen Atomen sich aufbaut. Auch der Äther soll eine analoge Struktur besitzen.

Valenzlehre.

In einer Notiz über den Ursprung der Stereochemie weist E. Paternò[4] darauf hin, daß er als erster lange vor Le Bel und van't Hoff empfohlen hat, die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms tetraedrisch zu gruppieren.

Im Gegensatz zu allen früheren, scheinbar wohlbegründeten Annahmen über die Gleichwertigkeit der vier Kohlenstoffvalenzen sucht J. U. Nef[5] zu zeigen, daß dies durchaus nicht der Fall zu sein braucht, sondern daß wahrscheinlich nur je zwei Valenzen

1) J. Soc. chem. Ind. **27**. 731.

2) Naturw. Rundschau **22**. 637, 649.

3) Rec. trav. P. B. **27**. 418.

4) Atti R. Accad. dei Lincei, Rom (5) **16**. II, 717 (1907). Vgl. auch G. Ciamician, daselbst (5) **17**. I. 3.

5) J. Am. Chem. Soc. **30**. 645.

Digitized by Google

identisch sind, und daß schon bei gewöhnlicher Temp. ein ständiger und leichter Platzwechsel der Radikale eintreten kann.

Eine Valenzlehre auf atomistisch-elektrischer Basis hat J. Stark[1] aufgestellt. Sie wirft ein interessantes Licht auf die gesättigten und ungesättigten Verbb., auf die sogenannten Mol-verbb., auf die versch. Spektra, Fluoreszenzerscheinungen, Chromophore usw. Diese Valenzlehre wird im Zusammenhange mit gleichgerichteten Arbeiten im Kapitel „Elektronentheorie“ näher erörtert werden.

Eine neue Valenztheorie hat J. A. N. Friend[2] aufgestellt. Er schreibt den Atomen freie pos., freie neg. und latente oder Restvalenzen zu. Es verbindet sich stets eine pos. mit einer neg. Valenz. Die Zahl der freien neg. Valenzen, die durch die Zahl der gebundenen pos. H-Atome gemessen wird, ist bei einem Elemente konstant. Die amphoteren Elemente besitzen sowohl pos. wie neg. Valenzen, deren Summe häufig gleich acht ist. Die Restvalenzen werden bei der Bildung der Mol-verbb. betätigt.

Auf Grund seiner neuen Valenztheorie kritisiert J. A. N. Friend[3] die Wernersche Theorie und sucht an der Hand von komplexen Salzen die Überlegenheit seiner Annahmen darzutun. In den komplexen Salzen mit Kristallammoniak z. B. lagert er die NH_3-Moll. mit Hilfe der latenten Valenzen zu einem Ringe zusammen, innerhalb desselben befindet sich das Schwermetallsalz.

Auch G. Wyrouboff[4] stellt eine neue lesenswerte Valenztheorie auf und wendet sie in interessanter Weise auf die Konstitution der Salze an. Wenn ein Atom durch Verb. mit anderen Atomen völlig gesättigt ist, so besteht doch noch die Möglichkeit, daß das entstandene gesättigte Molekül als solches wiederum ungesättigt und zur Bildung von Mol-verbb. geeignet ist. Die Atomvalenz wird als Atomizität bezeichnet; die Fähigkeit des gesättigten Moleküls, sich infolge der unverbrauchten chem. Energie noch weiter zu verbinden, beruht auf der Mol-valenz. Wie nun die Bildung des Moleküls infolge der Atomizität stets ein Additionsvorgang ist, kann man auch die Betätigung der Mol-valenz in erster Linie stets in einer Addition erblicken:

$$M(OH)_n + n\,HCl = M(OH)_n \cdot (HCl)_n,$$

nicht aber wie bisher

$$M(OH)_n + n\,HCl = M\,Cl_n + n\,H_2O.$$

1) Jahrb. d. Radioaktiv. u. Elektronik **5**. 124.
2) Proc. R. Soc. **24**. 14; J. Lond. Chem. Soc. **93**. 260.
3) J. Lond. Chem. Soc. **93**. 1006.
4) Ann. chim phys. (8) **13**. 523.

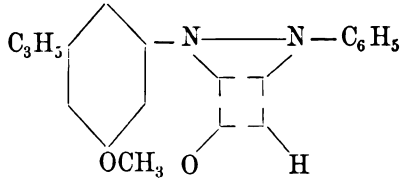
Digitized by Google

Dadurch wird auch die anorg. Salzbildung in Parallele zur Bildung der Salze der org. Basen gestellt. Die Salze enthalten demnach immer Konstitutionswasser. Wyrouboff betrachtet dies als Kriterium dafür, daß das entstandene Salz ein Elektrolyt ist und noch ein doppelter Austausch möglich ist. Die wasserfreien Salze sollen beim Auflösen Konstitutionswasser aufnehmen und so aus Anhydriden zu wirklichen Salzen mit Konstitutionswasser werden. Wyrouboff versucht nun, diese Anschauung mit den Tatsachen des osmotischen Druckes usw. in Einklang zu bringen. Es muß aber hervorgehoben werden, daß sich die Wyrouboffsche Theorie nur auf wäss. Lsgg. bezieht und bei geschmolzenen Salzen z. B. versagt, wo die Ionentheorie zur Erklärung völlig zureichend ist. Ferner dürfte Wyrouboff die konstante Neutralisationswärme der starken Säuren und Basen wohl kaum in so befriedigender Weise erklären können, wie es mit Hilfe der elektrolytischen Diss-theorie geschieht.

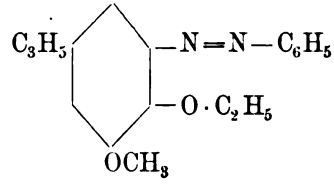
Auf die Anwendung der Wyrouboffschen Theorie zur Erklärung der isomeren Chromsalze sei hier nur hingewiesen.

Vor einiger Zeit hat G. Oddo[1] den Begriff der „Mesohydrie" entw. und seine Verwendbarkeit zur Erklärung chem. Umsetzungen, namentlich desmotrope Substanzen, darzutun gesucht. Das Wesentliche der Mesohydrie besteht darin, daß die Valenz eines Wasserstoffatoms zwischen zwei versch. Atomen anderer Elemente geteilt sein soll, woraus sich u. a. die Existenz mehrerer Reihen versch. konstituierter Abkömmlinge ein- und derselben Grundsubstanz ableiten läßt. So gibt Oddo dem Benzolazoeugenol die mesohydrische Formel I, aus der sich bei Äthylierung das Symbol II, bei Azetylierung das Symbol III entw.

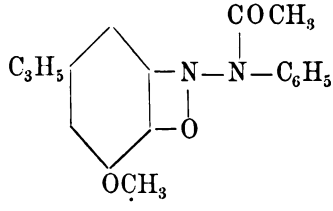
I.



II.



III.



1) Gaz. chim. **36**. II, 1; Atti R. Accad. d. Lincei (5) **15**. II, 438, 500 (1906).

Digitized by Google

K. Auwers[1] zeigt nun aber, daß die experimentellen Grundlagen dieser Theorie falsch sind. Er verwirft die Oddosche Mesohydrie ebenso wie die Kauffmannsche Annahme[2] von der Teilbarkeit der Valenz.

Während nach A. Hantzsch der Farbenwechsel gewisser Nitroverbb. und entsprechender Stoffe von einer Konstitutionsveränderung begleitet ist (Umlagerungstheorie), nimmt H. Kauffmann[3] an, daß im besonderen der Fluoreszenzwechsel ohne eine Änderung der Konstitution erfolgt. Er folgert daraus, daß der jetzige Begriff der Konstitution unzulänglich ist. Auch bei unveränderlicher Konstitution ist im Molekül etwas Wechselfähiges vorhanden, dessen graphische Darst. als „Zustandsformel" bezeichnet wird. Die Stoffe besitzen demnach im allgemeinen nur eine einzige Konstitutionsformel, jedoch eine ein- oder mehrfache Mannigfaltigkeit von Zustandsformeln. Die Konstitutionsformeln sind ideale Extreme, welchen sich die Zustandsformeln bald mehr, bald weniger nähern, die sie aber niemals erreichen. Zwei Zustandsformeln, die der gleichen Mannigfaltigkeit angehören, stellen im allgemeinen nur ein und dasselbe Molekül dar; sie sind keineswegs der Ausdruck irgendeiner Isomerie, sondern nur eines und desselben Stoffes in versch. Zuständen. So sind die Auxochrome und Chromophore mit mehr als einer Valenz an den Benzolkern gebunden und an beiden sind gewisse Valenzbeträge zu einer Außenwirkung verfügbar. Die Aufstellung derartiger Zustandsformeln verlangt also die Teilbarkeit der Valenz. Die versch. Zustände lassen sich an der Hand der Verschiebungen des Fluoreszenzbandes verfolgen. Die nicht diss. Lsg-mittel sind nicht indifferent und vermögen eine Annäherung an den idealen Zustand (Konstitutionsformel) zu erzwingen.

Auf die Arbeiten H. Kauffmanns, die sich an seine Auxochromtheorie und an seine Theorie von der Teilbarkeit von Valenz knüpfen, kann hier nur verwiesen werden. Sie sind meistens rein org. Inhalts und bestehen teilweise in polemischen Ausführungen gegen A. Hantzsch und seine Umlagerungstheorie.

Den Ursprung und die Geschichte der Valenztheorie erörtert J. A. N. Friend.[4] Er kommt zu dem Schluß, daß man bisher keine der versch. Theorien, die seinige mit eingeschlossen, als endgültig ansehen darf.

---

1) Berl. Ber. **41**. 403.
2) Jahrb. Elch. **14**. 18 (1907).
3) Berl. Ber. **41**. 4396; vgl. Jahrb. Elch. **14**. 18 (1907).
4) Chem. N. **97**. 171.

Digitized by Google

Einen Beitrag zur Kenntnis der Temp-abhängigkeit der Valenz zwischen Metallen und Sauerstoff bringt W. Biltz.[1] Die Wertigkeit eines Elementes gegen ein anderes oder gegen eine Gruppe von anderen hängt von Temp. und Druck ab. Biltz sucht nun die Grenzen der konstanten Valenz zu ermitteln und vergleicht dann diese Wertigkeitsgrenzen miteinander. Da bei vielen Elementen mehrere Valenzstufen nebeneinander existieren können, so muß man sich auf gewisse Klassen von Verbb. beschränken, und besonders geeignet sind die Metalloxyde, welche bei bestimmten Tempp. und Drucken in sauerstoffärmere Oxyde oder in Metalle

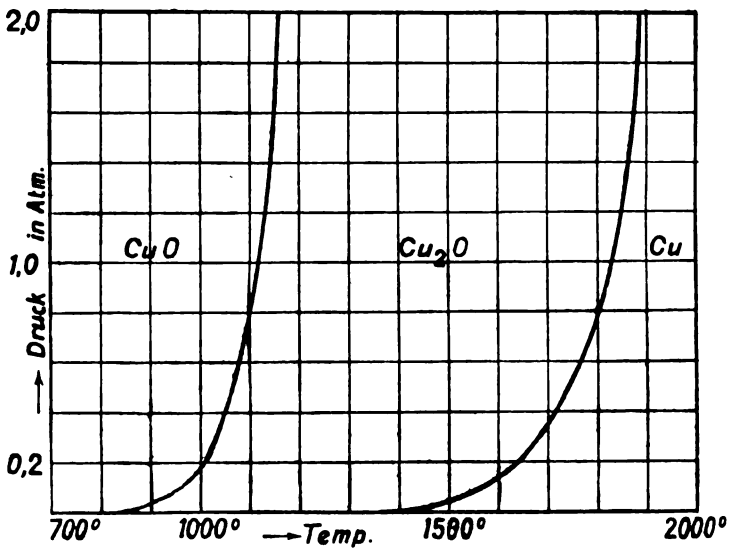


Fig. 1.

übergehen. Es handelt sich also um heterogene Diss-Gleichgewichte. CuO steht bei gewissen Tempp. und O_2-Drucken mit Cu_2O im Gleichgewichte, und dieses bei anderen Tempp. und O_2-Drucken mit Cu. Die Gleichgewichtskurven (Fig. 1) bezeichnet W. Biltz als Wertigkeitsgrenzen. Die linke Kurve trennt also das Gebiet des zweiwertigen Cu vom einwertigen, die rechte Kurve das Gebiet des einwertigen Cu vom nullwertigen. Bei gewöhnlichem Druck, wo also der Partialdruck des Luftsauerstoffes 0,2 Atm. ist, sind die Gleichgewichtstempp. Cu^{II}/Cu^{I} 1010°, und Cu^{I}/Cu^{0} 1670°. Derartige Valenzisobaren hat Biltz für eine größere Anzahl von Metalloxyden bestimmt. Da das Versuchsmaterial in vielen Fällen nicht aus-

1) Nachr. Kgl. Gesellsch. Wiss. Gött. 1908.

Digitized by Google

reichend war, wurden die Diss-kurven in mehreren Fällen mit Hilfe den Nernstschen Wärmetheorems berechnet. Es ergaben sich so folgende Punkte der Valenzisobaren, auf den O_2-Druck einer Atmosphäre berechnet.

PtO_2—PtO	430°	Sb_2O_5—Sb_2O_4	450°
PtO—Pt	555°	Sb_2O_4—Sb_2O_3	1060°
PdO_2—PdO	180°	Sb_2O_3—Sb	2490°
PdO—Pd	1148°	Co_2O_3—CoO	895°
CuO—Cu_2O	1110°	CoO—Co	2860°
Cu_2O—Cu	1800°	Fe_2O_3—Fe_3O_4	1970°
Tl_2O_3—TlO_2	875°	Fe_3O_4—Fe	3025°
TlO_2—Tl	1865°	MnO_2—Mn_2O_3 . . .	570°
PbO_2—Pb_3O_4	390°	Mn_2O_3—Mn_3O_4	1090°
Pb_3O_4—PbO	615°	Mn_3O_4—MnO	2500°
PbO—Pb	2240°	MnO—Mn	4050°

Es ergibt sich allgemein, daß die Valenz mit steigender Temp. fällt. „Unabhängig von der Natur des Metalls und unabhängig von dem Betrage seiner Valenz wird die Neigung der Valenzisobare um so stärker, je niedriger die Temp. ist."

Daß die Valenz mit steigender Temp. abnimmt, hatte auch W. Peters[1] allgemein, aber nicht allgemein zutreffend ausgesprochen. Er untersucht nun[2] die Beziehungen zwischen Affinitätsresiduum, d. h. den Affinitätsresten der gesättigten Verbb. (Nebenvalenzen), und dem Additionsvermögen, insbesondere beschäftigt er sich mit dem Aziditätsresiduum und der Ammoniakaddition bei Schwermetallsalzen. Er vermag einige neue Ammoniakate darzustellen, für die Valenztheorie kommt aber dabei nichts Wesentliches heraus.

Über die Energie der Elemente teilt N. N. Beketow[3] einige Spekulationen mit. Nach ihm ist die Energie der Elemente wahrscheinlich ein Überbleibsel der verloren gegangenen Energie der Urmaterie, aus denen die Elemente entstanden sind. Je größer das Atomgewicht ist, desto größer soll auch die Energie der Atome sein. Ferner sollen die Mol-volumina in naher Beziehung zur Atomenergie stehen, da die relativen Volumina wahrscheinlich nur die Vol. der Bewegung sind. Das Radiumatom soll die obere Grenze für die Ansammlung von Materie im Atom darstellen.

1) Jahrb. Elch. **14**. 17 (1907).
2) Berl. Ber. **41**. 3175.
3) J. russ. phys.-chem. Ges. **40**. 451.

Digitized by Google

Den Energieinhalt der Elemente teilt D. J. Rankin[1] in zwei Teile: eine innere, statische Energieform, die nicht in Freiheit gesetzt, berechnet und verwertet werden kann. Sie soll als Radioaktivität zutage treten. Die äußere, potentielle Energie kann thermochem. gemessen werden. Vf. berechnet das Verhältnis der beiden Formen, verschweigt aber den Weg der Berechnung. Das Vol. des Elementes ist von dem Energiegehalte abhängig, und zwar zieht ein Verlust an Potentialenergie eine Vol-abnahme nach sich. Bei den meisten Elementen sollen die beiden Verluste im Verhältnis 1 : 1 stehen.

Mit dem Mol-vol. hat sich Gervaise Le Bas weiter[2] beschäftigt und dafür eine neue Theorie aufgestellt.[3] Auch er hat erkannt, daß die Mol-volumina nicht additiv, sondern konstitutiv aus den Atomvolumina zusammengesetzt sind. Er stützt seine Theorie auf folgende Sätze: Unter korrespondierenden Bedingungen sind die Mol-volumina von chem. Verbb. durchaus Funktionen ihrer chem. Zus. und Konstitution. Sie sind teilweise additiv, zum Teil konstitutiv. Die Volumina derselben Atome bleiben in Verbb. dieselben, können aber von Verb. zu Verb. ein wenig schwanken. Dabei bleiben die charakteristischen Beziehungen zwischen den Volumina der einzelnen Atome erhalten. In einer geschlossenen Kette ist das Atomvol. geringer als in einer offenen. Die gesamte Verminderung, welche für gewisse Klassen von Verbb. charakteristisch ist, erweist sich als Funktion nicht nur der Atomzahl eines Ringes, sondern auch der Anzahl der Ringe. Umgekehrt ist die Verminderung des Mol-vol. ein wertvolles Hilfsmittel zur Auffindung von Ringen. Für Paraffine soll der Quotient aus Mol-vol. und Valenzzahl unter vergleichbaren Bedingungen konstant sein, z. B. beim Siedepunkt unter 760 mm gleich 3,69, bei der kritischen Temp. gleich 9,68. Diese Konstt. sollen zugleich das Vol. des H bei der betreffenden Temp. darstellen, während das Atomvol. des C viermal größer ist. Le Bas berechnet diese Atomvolumina für die Siedetempp. zu 3,7, bzw. 14,8. In einer zweiten Abhandlung[4] werden diese Rechnungen fortgesetzt und zur Demonstration einer angeblichen natürlichen Beziehung der Atomvolumina von Verbb. unter korrespondierenden Bedingungen mit demjenigen des gebundenen Wasserstoffs benutzt. Beim Schmelzpunkt und bei Tempp., die von diesen um gleiche

1) Chem. N. **97**. 302; **98**. 59. 120.
2) Jahrb. Elch. **14**. 15. (1907).
3) Chem. N. **98**. 85.
4) Phil. Mag. (6) **16**. 60.

Digitized by Google

Intervalle entfernt sind, läßt sich das Mol-vol. der Olefine ausdrücken durch $6n\,S - 2{,}62$, das der Acetylene durch $6n\,S - 2\,S - 3$, wo n die Anzahl der C-Atome und S der Wert der „Einheitsstere" 3,70 ist. Beim Siedepunkte sind die entsprechenden Mol-volumina $6n\,S$ und $6n\,S - 2\,S$. In aromatischen Verbb. verringert die ringförmige Struktur die Mol-volumina etwas.

Die Beziehungen zwischen Körperfarbe und Konstitution sucht A. Hantzsch[1] zur Konstitutionsbestimmung auf optischem Wege zu verwerten. Er nimmt an, daß eine Veränderung der Körperfarbe stets an eine eigentliche chem. Veränderung des Körpers geknüpft ist, daß also die Jonisierung eines Stoffes noch keine Farbenänderung zu bedingen braucht. Salze, Säuren oder Basen mit völlig gesättigten und daher unveränderlichen farbigen Komplexen, aber mit Besetzung aller Koordinationsstellen in der zweiten Wernerschen Sphäre, sind optisch unveränderlich, gleichviel ob sie ionisiert sind oder nicht, oder mit welchen farblosen Kationen (H, Me) oder Anionen (X) die Komplexe verbunden sind. Damit beweist Hantzsch zugleich seinen Satz von der Gleichfarbigkeit konstitutiv unveränderlicher Säuren und Alkalisalze. Hantzsch beweist seine Annahmen durch quantitative photometrische Bestimmungen der sogenannten Mol-extinktionen und durch photographische Aufnahmen der Gesamtspektren nach Hartley auch im Ultraviolett an folgenden Salzen: $(Pt\,Cl_6)(H_2, Me_2)$ — $Mn\,O_4(H, Me)$ — $(Cr_2\,O_7)(H_2, Me_2)$ — $(Cr\,O_4)\,Me_2$ — $[Cu(OH_2)_4]\,X_2$ — $[Cu(N\,H_3)_4]\,X_2$. Auch für den festen Zustand scheint der Satz zu gelten, da sich festes Kupfervitriol und $K_2\,Cr_2\,O_7$ beim Übergang in Lsg. optisch nicht ändert.

Stoffe, namentlich wasserfreie Salze, die als „ungesättigt" erst durch Addition einer bestimmten Zahl von Wasser- oder NH_3-Molekeln einen gesättigten farbigen Komplex erzeugen, verändern dementsprechend ihre Farbe durch diese Addition sehr stark, aber auch nur so lange, bis der farbige Komplex vollständig gebildet ist. Ist dieser Zustand erreicht, so scheinen sie auch bei Überschuß des additionsfähigen Stoffes optisch konstant zu bleiben, gleichviel, ob sie dadurch gelöst oder diss. werden. Beispiele hierfür sind: $Cu\,SO_4 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]\,SO_4$ oder $[Cu(OH_2)_4]\,SO_4$ aq. Ist der farbige Komplex im festen Zustande nicht isolierbar, also unbeständig, oder nur bei großem Überschuß des zur Komplexbildung nötigen Lsg-mittels beständig, so lassen sich häufig zwischen dem festen und „gelösten" Salz, je nach der Konz. der Lsg., „Zwischenkomplexe"

1) Berl. Ber. **41**. 1216.

Digitized by Google

annehmen, denen dann „Zwischenfarben“ entsprechen, z. B. $Cu(OAc)_2$ (grün) $\rightarrow Cu\frac{(OAc)_2}{(OH_2)_2}$ (blaugrün) $\rightarrow \left[Cu\frac{OAc}{(OH_2)_3}\right] OAc$ (grünblau) $\rightarrow$ $[Cu(OH_2)_4](OAc)_2$ (blau).

Im Verein mit R. H. Clark weist A. Hantzsch[1] die optische Unveränderlichkeit chem. unveränderlicher, d. h. gesättigter Stoffe an Permanganat- und Chromatlsgg. nach und glaubt zugleich den schon so häufig untersuchten und erörterten Zustand dieser Lsgg. aufklären zu können. Überraschend ist das Ergebnis der Absorptionsspektrenaufnahmen der Lsgg. von CrO_3, $K_2Cr_2O_7$ und K_2CrO_4. Die beiden ersten zeigen optische Identität und unterscheiden sich charakteristisch von der letzten. Die Vff. folgern aus ihren optischen Messungen: CrO_3 wird ausschließlich als $H_2Cr_2O_7$ und $K_2Cr_2O_7$ fast ausschließlich als solches gelöst; in allen sauren Lsgg. sind ausschließlich Dichromate, in allen alkalischen Lsgg. ausschließlich Monochromate vorhanden. Die Dichromate sind also die säurestabilen Formen, die Monochromate die alkalistabilen Formen. Da ferner alle säurestabilen Formen untereinander ebenso wie alle alkalistabilen Formen untereinander bei allen Änderungen der Konz. und der Natur des Lsg-mittels (Wechsel der Menge des Wassers, der freien Säure, bzw. des freien Alkalis) und bei allen Tempp. optisch unveränderlich bleiben, so sind alle unter diesen versch. Bedingungen nach der Diss-theorie vorhandenen oder wenigstens möglichen Stoffe, bzw. Ionen optisch identisch; also in sauren Lsgg.: $K_2Cr_2O_7$, $KHCr_2O_7$ $H_2Cr_2O_7$, HCr_2O_7', Cr_2O_7'', und in alkalischen Lsgg.: K_2CrO_4, ($KHCrO_4$, H_2CrO_4, $HCrO_4'$), CrO_4'', wobei nur die drei eingeklammerten Glieder noch nicht nachgewiesen sind.

Bei den Permanganatlsgg. wurde auf analoge Weise die optische Identität von $KMnO_4$, $NaMnO_4$, $HMnO_4$, MnO_4' nachgewiesen, und zwar auch in versch. Lsg-mitteln.

Mit P. W. Robertson zusammen hat A. Hantzsch[2] dann noch die ammoniakalischen Kupferkomplexe in gleicher Weise optisch untersucht. Alle Cupriverbb. sind in allen wässerigen und alkoholischen NH_3-Lsgg. optisch identisch und enthalten als Chromophor ausschließlich den Kupfertetramminkomplex $Cu(NH_3)_4$. Auch die Kupferammoniakbase ist Kupfertetramminhydrat $Cu(NH_3)_4(OH)_2$, und nicht, wie bisher angenommen, Kupferdiamminhydrat. Alle diese Cu-Verbb. mit dem Komplex $Cu(NH_3)_4$ zeigen dieselbe optische Unveränderlichkeit wie die ebenfalls völlig gesättigten Komplexe

1) Z. physik. Chem. **63**. 367.
2) Berl. Ber. **41**. 4328.

Digitized by Google

CrO_4, Cr_2O_7, MnO_4. Scheinbare Abweichungen sind auf Veränderungen der Komplexe, z. B. auf Bildung des Triammin-Aquo-Komplexes $Cu\frac{(NH_3)_3}{(H_2O)}$ zurückzuführen. Alle Cu-Salze, bis auf Cu-Acetat, werden in wässerigem Pyridin, bei genügendem Überschuß des letzteren, ebenfalls optisch identisch. Der hier vorhandene Komplex ist wahrscheinlich $Cu\frac{Py_3}{OH_2}$. Cu-Acetatlsgg. in reinem oder alkoholischem Pyridin enthalten einen anderen, schwächer farbigen und daher auch wohl pyridinärmeren Komplex, wahrscheinlich $Cu\frac{Py_2}{(OAc)_2}$. Cu-Acetatlsg. in H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH und $C_5H_{11}OH$ sind optisch wesentlich voneinander versch. und enthalten daher auch versch. Komplexe. Kupfer bildet nur Komplexe vom Typus CuR_4 und besitzt also die Koordinationszahl 4.

Beim Ausbau seiner Elektronentheorie des Lichtes hat P. Drude den Schluß gezogen, daß die Eigenschwingungen im Ultraviolett hervorgebracht werden durch die negativen Elektronen mit konstantem, sehr großem Verhältnis von Ladung zur Masse $\frac{e}{m} = 1{,}5 \cdot 10^7$, daß dagegen die ultraroten Eigenschwingungen der positiv geladenen Molekülmasse den Atomen oder Atomgruppen mit positiver Ladung zuzuschreiben sind. Bei bekanntem $\frac{e}{m}$ läßt sich nun aus der Dispersion die Anzahl der schwingungsfähigen Elektronen berechnen. So enthält z. B. das H_2-Molekül unter der Annahme nur einer ultravioletten Eigenschwingung zwei negative Elektronen. Im allgemeinen kann aber nach P. Drude aus der Dispersion einer Substanz nur ein unterer Grenzwert p für die Gesamtzahl p' schwingungsfähiger Elektronen pro Molekül berechnet werden. Für die physik. Chemie ist nun der von P. Drude erkannte Zusammenhang dieses Grenzwertes p mit der chem. Konstitution des Moleküls von Interesse. Es ist nämlich, ähnlich wie bei der Landolt-Brühlschen Mol-refraktion möglich, den Wert $p.\frac{e}{m}$ für eine Verb. additiv aus den $p.\frac{e}{m}$-Werten der einzelnen Atome oder Atomgruppen zusammenzusetzen. Diese Regel hat nun H. Erfle[1] an Substanzen zu prüfen gesucht, welche eine Doppelbindung enthalten. Erfle schließt aus

1) Z. physik. Chem. **61**. 399.

Digitized by Google

seinen Berechnungen und Zusammenstellungen, daß die meisten org. Verbb. mehr als eine Eigenschwingung im Ultraviolett besitzen. Der Grenzwert p der Summe schwingungsfähiger Elektronen pro Molekül kann zwischen 10° und 30° als unabhängig von der Temp. angesehen werden und wächst mit wachsender Wellenlänge. Es muß daher zur Vergleichung der Zahlen p versch. Substanzen ein bestimmtes Intervall im Spektrum, etwa das der beiden H-Linien H_γ und H_β, verwendet werden. Die Zahlen p sind ebenso wie die Mol-dispersionen sehr empfindlich gegen Verunreinigungen. Der Einfluß einer doppelten Bindung auf p läßt sich durch eine negative Konst. ausdrücken. Durch Doppelbindungen erhält also die Beweglichkeit der ultravioletten Elektronen stärkere relative Verschiedenheiten, gerade so wie durch die besondere Art der Bindung zwischen den sechs C-Atomen des Benzolkernes. Substanzen mit zwei Doppelbindungen sind ebenfalls durch eine negative Konst. charakterisiert, die aber nicht doppelt so groß ist wie die Konst. einer Doppelbindung. Die dreifache Bindung zwischen zwei C-Atomen verhält sich ähnlich wie die Äthylenbindung, hat aber geringeren Einfluß auf p als diese. Die Grenzwerte p sind versch., je nachdem dasselbe direkt am Benzolkern oder in einer Seitenkette sich befindet. Tritt Stickstoff in das Molekül einer organischen Verb. ein, dann ändern sich die Grenzwerte p für C, H und O. In folgender Tabelle sind die Werte $p \cdot \frac{e}{m} \cdot 10^{-7}$ für versch. Atome, Atomgruppen und Bindungen enthalten.

CH_2	5,65	Cl	6,25
Carbonylsauerstoff	2,01	Br	5,92
Hydroxylsauerstoff	2,51	J	3,73
Estersauerstoff	3,53	F	2,21
Äthersauerstoff	2,11	Benzolring	— 7,61
H	1,60	1 Doppelbindung	— 5,03
C	2,45	2 Doppelbindungen	— 6,10
C=O	4,46	Acetylenbindung	— 1,82
OH	4,11	Naphtalindoppelring	— 20,29
$C\begin{matrix}=O\\-O-\end{matrix}$	7,99		

In Benzolderivaten ist für Atome, die nicht direkt am Benzolkern sitzen:

H	1,02	Cl	3,63
C	2,30	Carbonyl-+Estersauerstoff	2,36
OH	1,84		

Digitized by Google

Bei stickstoffhaltigen Verbb. ist

N	3,55	CO	0,85
H	1,60	OH	2,07
C	1,29		

Die Grenzwerte p sind also ebenso wie die Mol-dispersion stark von der Konstitution abhängig.

Allgemeine Eigenschaften.

Bekanntlich ist die Härte der Metallegierungen eine technisch äußerst wertvolle Eigenschaft derselben. Über ihre Abhängigkeit vom Zustand der Legierungen ist bisher nur wenig bekannt. Um einen Einblick zu gewinnen, haben N. S. Kurnakow und S. F. Zemczuzny[1] das vorhandene Material zusammengestellt und neues hinzugefügt. Aus der Gesamtheit der bekannten Angaben leiten sie folgende Regeln ab: Die Bildung fester Metallsgg. ist von einer Härtezunahme begleitet. Die Härteänderungen einer ununterbrochenen Reihe fester Metallsgg. vom Typus $AB_{0-\infty}$ lassen sich durch eine kontinuierliche Kurve, die ein Maximum besitzt, ausdrücken. Bei diesen Kurven entspricht das Härtemaximum dem Minimum der elektrischen Leitfähigkeit. Eine Veränderung der Zus. der festen Phase in den Grenzkonzz. der festen Lsgg. vom Typus $AB_{n_1-n_2}$ verursacht eine plötzliche Änderung der Winkelkoefff. $\frac{dH}{dX}$ der Härtekurve, wo H die Härte und X die Konz. ist. Im folgenden Diagramm entspricht Fig. 2 der lückenlosen Reihe der Mischkristalle. Hierhin gehören die isomorphen Gemische von Cu—Ni, Au—Ag und Au—Cu. Diese Kurve wird von den Vff. dann an dem System p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol, ferner an AgCl—AgBr realisiert. In Fig. 3 ist der Fall dargestellt, daß die festgewordene Schmelze ein mechanisches Gemisch der Komponenten A und B repräsentiert, die miteinander weder Verbb. noch feste Lsgg. bilden. Die Härte ist hier also das arithmetische Mittel der entsprechenden Härten A_1 und B_1 der Komponenten. Diese Verhältnisse scheinen im System Sn—Zn vorzuliegen. In Fig. 4 sind die Änderungen der Härte der binären Systeme zu sehen, die eine Diskontinuität in den festen Lsgg. AB_{0-n_1} und $AB_{n_2-\infty}$ aufweisen. Dieser Fall kann als eine Kombination von 1 und 2 betrachtet werden. Hierher gehört das System Cu—Ag. In Fig. 5 ist das Vorhandensein einer chem. Verb. AB dargestellt, die mit den

1) Z. anorg. Chem. **60**. 1.

Digitized by Google

Komponenten keine festen Lsgg. bildet. Die Härte einer solchen Verb. kann in bezug auf diejenige der beiden Komponenten sehr versch. ausfallen (M oder M_1). Beim Auftreten mehrerer fester Verbb., fester Lsgg. dieser Verbb. mit den Komponenten und miteinander werden die Verhältnisse etwas komplizierter, ohne sich aber prinzipiell zu ändern.

Zu etwas anderen Ansichten ist auf Grund seiner Versuche A. Ssaposhnikow[1] gelangt. Er nimmt an, daß die Härte haupt-

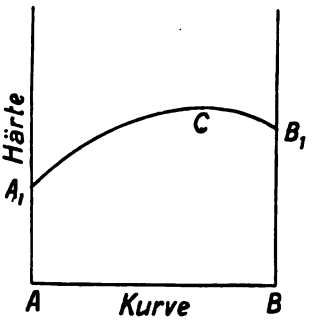


Fig. 2.

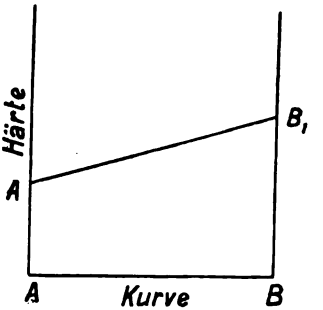


Fig. 3.

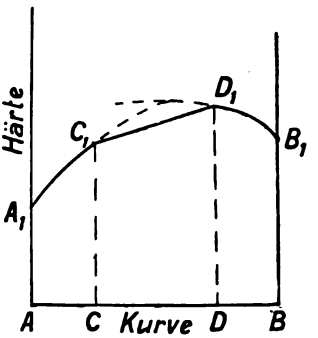


Fig. 4.

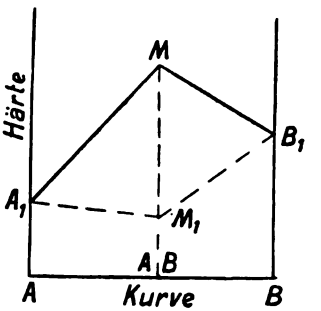


Fig 5.

sächlich von der Homogeneïtät der Legierungen abhängt, so daß den eutektischen Mischungen Maxima der Härte entsprechen müssen, was auch bei den untersuchten Legierungen zutrifft.

V. Pöschl[2] sucht nach Beziehungen zwischen chem. Zus., Kristallform, Härte und Dichte. Für polymorphe Modifikationen, bei denen also die chem. Zus. dieselbe ist, werden folgende Sätze aufgestellt. Hat ein Mineral im Vergleich zur heteromorphen

1) J. russ. phys.-chem. Ges. **39**. 901, 907 (1907); **40**. 92, 95, 665.
2) Z. anorg. Chem. **59**. 102.

Digitized by Google

Modifikation größere Dichte und höhere Symmetrie, so ist seine Härte nie niedriger, sie kann größer oder gleich sein. Weist ferner bei einem polymorphen Stoffe die Modifikation niederer Symmetrie eine höhere Dichte auf, so hat die Modifikation mit höherer Dichte nie geringere Härte. Die Dichte eines Stoffes scheint für die Härte von maßgebenderer Bedeutung zu sein als die Kristallsymmetrie. Die Dichte eines Minerales liegt immer zwischen den Dichten seiner Elemente. Im allgemeinen weicht die Dichte nur wenig von der aus den Elementen berechneten Dichte ab, meist im positiven Sinne. Diese Abweichung ist eine periodische Funktion des Atomgewichtes. Diese ganzen Darlegungen scheinen dem Berichterstatter doch noch recht qualitativer Natur zu sein.

Th. W. Richards[1] hat im Verein mit Stull, Brink und Bonnet seine hier schon früher[2] beschriebene Methode zur Bestimmung der Zusammendrückbarkeit der Stoffe auf eine größere Anzahl chem. Elemente ausgedehnt. Wenn man den Druck in Megabar angibt, so wurden folgende Kompressibilitäten bestimmt.

Li	$8{,}8 \cdot 10^{-6}$	Cu	$0{,}52 \cdot 10^{-6}$ bis $0{,}54 \cdot 10^{-6}$
Na	$15{,}4 \cdot 10^{-6}$	Fe	$0{,}40 \cdot 10^{-6}$
K	$31{,}5 \cdot 10^{-6}$	Hg	$3{,}79 \cdot 10^{-6}$
Rb	$40 \cdot 10^{-6}$	Mg	$2{,}7 \cdot 10^{-6}$
Cs	$61 \cdot 10^{-6}$	Ca	$5{,}5 \cdot 10^{-6}$
Si	$0{,}16 \cdot 10^{-6}$	Zn	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$
C (Graphit)	$> 3 \cdot 10^{-6}$	Cd	$1{,}9 \cdot 10^{-6}$
SiC	$0{,}21 \cdot 10^{-6}$	Ag	$0{,}84 \cdot 10^{-6}$
C (Diamant)	$0{,}5 \cdot 10^{-6}$ (?)	Au	$0{,}47 \cdot 10^{-6}$
P rot	$9{,}0 \cdot 10^{-6}$	Pd	$0{,}38 \cdot 10^{-6}$
S	$12{,}5 \cdot 10^{-6}$	Pt	$0{,}21 \cdot 10^{-6}$
Se	$11{,}8 \cdot 10^{-6}$	Sn	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$
Pb	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$	Cr	$0{,}7 \cdot 10^{-6}$
Tl	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$	Mo	$0{,}26 \cdot 10^{-6}$
Al	$1{,}30 \cdot 10^{-6}$	As	$4{,}3 \cdot 10^{-6}$
Mn	$0{,}67 \cdot 10^{-6}$	Sb	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$
Ni	$0{,}27 \cdot 10^{-6}$	Bi	$2{,}8 \cdot 10^{-6}$

Richards kann an diesem Material zeigen, daß die Kompressibilität eine periodische Eigenschaft der Elemente ist und daß sie wahrscheinlich teilweise mit denselben Ursachen zusammenhängt, die die Atomvolumina und die Flüchtigkeit bestimmen.

---

1) Z. physik. Chem. **61**. 77, 100, 171, 183; Z. f. Elektroch. **13**. 519 (1907).
2) Jahrb. Elch. **11**. 69 (1904).

Digitized by Google

Im Anschluß daran bringt E. Grüneisen[1] einen kleinen rechnerischen Beitrag über den Zusammenhang zwischen Kompressibilität, thermischer Ausdehnung, Atomvol. und Atomwärme bei Metallen. Das Produkt aus Spannungskoeff. und Atomvol. einatomiger Körper ist eine lineare Funktion der Atomwärme. Der Spannungskoeff. einatomiger fester und flüssiger Körper ist ein bestimmtes Vielfaches der Atomzahl in der Vol-einheit. Alle einatomigen festen und flüssigen Stoffe erleiden bei gleicher adiabatischer Kompression die gleiche Temp-erhöhung.

Die Dichten einiger geschmolzener Salze und deren Mischungen bei versch. Tempp. haben R. Lorenz, H. Frei und A. Jabs[2] durch Ermittlung des Auftriebes eines Senkkörpers von bekannten Dimensionen festgestellt. Die beobachteten und mit Rücksicht auf die Vol-zunahme des Schwimmers mit der Temp. korrigierten Dichten lassen sich durch die Formel $\gamma = a + b \cdot t$ wiedergeben.

KNO_3:	$\gamma = 2{,}044 - 0{,}0006 \cdot t$	zwischen	348^0	und	$492{,}5^0$
$NaNO_3$:	$\gamma = 2{,}12 - 0{,}0007 \cdot t$	„	320^0	„	515^0
$PbCl_2$:	$\gamma = 5{,}627 - 0{,}00144 \cdot t$	„	522^0	„	740^0
$PbBr_2$:	$\gamma = 6{,}175 - 0{,}00145 \cdot t$	„	600^0	„	800^0
$CdCl_2$:	$\gamma = 3{,}731 - 0{,}000685 \cdot t$	„	600^0	„	800^0
KBr:	$\gamma = 2{,}626 - 0{,}00081 \cdot t$	„	600^0	„	800^0

Durch Umrechnung der Werte anderer Forscher erhalten die Vff.

$$NaCl: \gamma = 1{,}986 - 0{,}00054 \cdot t$$
$$KCl: \gamma = 1{,}963 - 0{,}00057 \cdot t$$
$$NaBr: \gamma = 2{,}9325 - 0{,}0008 \cdot t$$
$$LiCl: \gamma = 1{,}762 - 0{,}00043 \cdot t$$

Die Dichten der geschmolzenen binären Salzmischungen lassen sich durch Formeln vom Typus $\gamma = a - b \cdot t + c \cdot N \cdot t + d \cdot N$ wiedergeben, wo N die Anzahl der Moleküle der einen Komponente und $(1 - N)$ die der anderen ist.

Für eine Mischung von N Mol. $PbCl_2$ und $(1 - N)$ Mol. KCl lautet die Dichtenformel:

$$\gamma = 2{,}3375 - \frac{7}{8000} \cdot t + \left(3{,}316 - \frac{28{,}1}{50000} \cdot t\right) \cdot N.$$

$$PbCl_2 + BaCl_2: \gamma = 3{,}46 - \frac{8}{30000} \cdot t + \left(2{,}0_3 - \frac{1}{1000} \cdot t\right) \cdot N;$$

$N = 1$ für $PbCl_2$.

---

1) Ann. Phys. (4) **26**. 393.
2) Z. physik. Chem. **61**. 468.

Digitized by Google

$$PbBr_2 + KBr: \gamma = 3{,}48 - \frac{1}{600} \cdot t + \left(2{,}786 \pm \frac{1}{15000} \cdot t\right) \cdot N;$$

$N = 1$ für $PbBr_2$.

Zum Schluß weisen die Vff. darauf hin, daß man aus der Dichte einen Schluß auf die Konz. ziehen kann.

Auch H. M. Goodwin und R. D. Mailey[1] haben sich mit den Dichten geschmolzener Salze beschäftigt und folgende Ergebnisse erhalten:

$NaNO_3$	1,853	$[1 - 0{,}000379\ (t - 400)]$
KNO_3	1,826	$[1 - 0{,}000405\ (t - 400)]$
$LiNO_3$	1,776	$[1 - 0{,}000322\ (t - 280)]$
$AgNO_3$	3,8734	$[1 - 0{,}000287\ (t - 300)]$
$AgClO_3$	3,8619	$[1 - 0{,}000451\ (t - 230)]$
$2KNO_3 + 8NaNO_3$.	1,844	$[1 - 0{,}000400\ (t - 400)]$
$5KNO_3 + 5NaNO_3$.	1,832	$[1 - 0{,}000408\ (t - 400)]$
$8KNO_3 + 2NaNO_3$.	1,828	$[1 - 0{,}000407\ (t - 400)]$
$5AgClO_3 + 5LiNO_3$.	2,936	$[1 - 0{,}000366\ (t - 240)]$

Hier sind die Dichten auf Wasser von 4° bezogen.

Vorlesungsversuche.

Das Silberquecksilberjodid, das man aus heißen, damit gesättigten Lsgg. von $Hg(NO_3)_2$ beim Abkühlen erhält, zeigt bei 45° eine enantiotrope Umwandlung auf, die von einer sehr gut sichtbaren Farbenänderung Gelb $\rightleftarrows$ Orangerot begleitet ist. Der Stoff eignet sich als Thermoskop für eine größere Anzahl von Versuchen, die mit Wärmeentw. verknüpft sind. Derartige Versuche mit Hilfe dieses Farbenthermoskops werden von H. Rebenstorff[2] ausführlich beschrieben und dürften mit einigen Änderungen wohl auch sehr gut für Vorlesungszwecke geeignet sein. Auch von H. Lüdtke[3] wird das Farbenthermoskop empfohlen und im Gebiete der Elektrizitätslehre als Farbengalvanoskop benutzt.

Die Energieänderung bei der Umwandlung allotroper Stoffe demonstriert F. Emich[4]. Er bringt frisch dargestellten, gepulverten monoklinen Schwefel in ein Dewargefäß, das mit einem Thermoelement versehen ist. Wenn man nun etwas CS_2 mit rhombischem S hinzugibt, so geht die Umwandlung $S_m \longrightarrow S_{rh}$ unter Wärmeent-

1) Phys. Rev. **25**. 469 (1907); Electrician **61**. 604.
2) Z. f. physik.-chem. Unterr. **9**. 237; **15**. 145; **21**. 291.
3) Ib. **20**. 345; **21**. 10.
4) Mitt. naturw. Vereins Steiermark **1907**. 263.

Digitized by Google

wicklung vor sich, die mittels des Thermoelementes kenntlich gemacht werden kann.

Von einigen Vorlesungsversuchen, die E. Knecht[1] mitteilt, sei die sichtbare Autoxydation des Titansesquisulfats durch Permanganat erwähnt. Eine mit H_2SO_4 angesäuerte $KMnO_4$-Lsg. (etwa 0,1 n) wird auf zwei Glaskolben von etwa 1 l Inhalt verteilt. In einen derselben (der andere dient nur zum Vergleich) fügt man unter Umschütteln in kleinen Portionen gewöhnliche, käufliche Titansesquisulfatlsg. Die Permanganatlsg. ändert ihre Farbe allmählich von Blaurot zu Scharlach und zeigt schließlich bei sorgfältigem Arbeiten die rein orangegelbe Farbe des Titansuperoxyds. Zusatz eines Überschusses des Reagens entfärbt die Lsg. Titansulfat gibt mit Permangat keine Rk.

Um nachzuweisen, daß durch den elektrischen Funken in der Luft HNO_3 gebildet wird, läßt G. Meyer[2] denselben durch ein Stück Filtrierpapier hindurchschlagen, das mit einer alkoholischen Diphenylaminlsg. getränkt ist. An der Durchschlagsstelle bildet sich ein gelber Hof, der am Rande längerer Einwirkung blau wird. Eine etwas andere Anordnung schlägt H. Sommerlad[3] vor.

Um die Bildung des H_2O bei der Verbrennung zu zeigen, läßt R. Kempf[4] mehrere Gasflammen unter einem von innen mit H_2O gekühlten Cu-Kegel in Faltenfilterform brennen und gewinnt in 15 Minuten 90 ccm H_2O. Auch das CO_2 läßt sich leicht nachweisen.

Einen Vorlesungsversuch zur Demonstration des Massenwirkungsgesetzes beschreibt E. Abel[5]. Die Rk. zwischen H_2O_2 und HJ führt nämlich je nach der Konz. zu ganz versch. Rk-produkten, indem in erheblich saurer Lsg. nur J, in ganz schwach saurer Lsg. hingegen fast ausschließlich O_2 entwickelt wird, während sich in dem dazwischenliegenden H-Ionenbereich J und O_2 gleichzeitig entwickeln. Man versetzt eine mit etwas Stärkelsg. gemischte H_2O_2-Lsg. einmal mit etwas mit Essigsäure angesäuerter KJ-Lsg., worauf Jodentwicklung eintritt, ein anderes Mal mit KJ-Lsg., die mit Essigsäure und mit Na-Acetat versetzt ist, worauf O_2-Entwicklung stattfindet. Daß der Zusatz von Na-Acetat eine Massen- und keine Neutralsalzwirkung ist, läßt sich durch die Ergebnislosigkeit eines NaCl-Zusatzes gut demonstrieren.

---

1) Berl. Ber. **41**. 498.
2) Z. physik.-chem. Unterricht **21**. 40.
3) Ib. **21**. 250.
4) Ib. **21**. 35.
5) Z. f. Elektroch. **14**. 630.

Digitized by Google

Zum Nachweis der Hydrolyse von $FeCl_3$-Lsgg. schichtet C. L. Vanzetti[1] eine 10 proz. Lsg. über eine 5—10 proz., in einem Reagenzglas befindliche Gelatineschicht, die schwach basisch und mit Phenolphtaleïn gefärbt ist. In der Gelatine bilden sich dann sofort zwei versch. gefärbte Schichten, die mit versch. Schnelligkeit wandern. Bei $CuSO_4$ ist die Erscheinung schwächer und bei Co- und Ni-Salzen kaum noch zu beobachten.

Die Bildung von Ammoniumamalgam durch Elektrolyse von NH_4Cl zeigt J. Schroeder[2] in der Weise, daß er eine Glasröhre von 4 bis 6 cm Weite mit einem Korken verschließt, durch den ein zugeschnittener Block von Salmiak geführt ist. Der Salmiakblock wird etwas ausgehöhlt und bis zum Rande mit Hg gefüllt. Eine Stricknadel, die durch den NH_4Cl-Block geht, dient als Kathode, ein Pt-Draht als Anode in einer NH_4Cl-Lsg. als Elektrolyten. Bei der Elektrolyse tritt eine deutliche Volumenvermehrung des Hg infolge der Amalgambildung ein. Man kann auch ein starkwandiges Reagenzglas am Boden mit feinen Löchern versehen, durch die das Hg nicht ausfließt, und einen Pt-Draht als Kathode hindurchführen. Dieses hergerichtete Glas taucht man in die NH_4Cl-Lsg., in der sich das Anodenblech befindet.

Eine größere Reihe von Vorlesungsversuchen mit flüssiger Luft beschreibt J. Dewar.[3] Sehr nett ist z. B. die Klärung der trüben flüssigen Luft durch Rühren mit einem elektrisch geladenen Glasstab. Sehr überraschend ist folgender Versuch und wohl einer eingehenderen Prüfung wert. In die Schenkel eines umgekehrten U-Rohres bringt man etwas Hg und etwas S und schmilzt ab. Kühlt man nun auf die Temp. der flüssigen Luft ab, so bildet sich auf dem Hg ein Niederschlag von HgS.

Apparate.

Neue Bestimmungen der Kaiserlichen Normaleichungskommission über die Eichung maßanaytischer Meßgeräte und Pyknometer bringt W. Schloesser.[4] Die Fehlergrenzen sind etwas enger gezogen. Als Stempel wird jetzt nicht nur das Eichband, sondern dazu noch der Reichsadler aufgeätzt.

Bei der gewöhnlichen Kalibrierung einer Kapillare mit Hg erhält man den mittleren Radius mit genügender Genauigkeit.

1) Gaz. chim. **38**. II. 98.
2) J. pr. Chem. (2) **77**. 271.
3) Chem. N. **97**. 4, 16.
4) Z. angew. Chem. **21**. 833.

Digitized by Google

Dieselbe nimmt aber bei der Bestimmung von einzelnen Radienwerten so rasch mit dem Mittelradius ab, daß die Hg-Methode für Kapillaren von 0,50 mm Durchmesser schon unbrauchbar wird. B. v. Szyszkowski[1] schlägt daher ein neues Verfahren vor, das sich auf die Messung von kapillaren Steighöhen stützt und in einem modifizierten Röntgenschen Apparate zur Bestimmung der Oberflächenspannung ausgeführt wird.

Einen Rechenschieber für die besonderen Bedürfnisse des Analytikers hat Ed. Tisza[2] konstruiert, indem er auf die Skala des gewöhnlichen Rechenschiebers eine Reihe von Analysenfaktoren aufdrucken ließ. Der Gedanke ist nicht neu. So hat u. a. auch der Berichterstatter schon im Jahre 1904 mit der Firma Nestler-Lahr über die Konstruktion eines derartigen Analysenstabes unterhandelt.

Glasthermostaten für Tempp. in der Nähe von 100° beschreiben H. W. Fischer und O. Bobertag.[3] Sie sollen sich nach Angaben der Erfinder durch Einfachheit und Bequemlichkeit des Aufbaus, sowie durch gute Konstanthaltung der Temp. auszeichnen.

Auf der Versammlung der Bunsengesellschaft[4] teilte Bodenstein mit, daß er die Firma Heraeus-Hanau veranlaßt habe, das Glasspiralenmanometer von Ladenburg-Lehmann aus Quarzglas herzustellen, und daß sich diese Quarzglasmanometer nach seinen Versuchen bis zu Tempp. von 550° zur Druckmessung als recht geeignet erwiesen haben. In der Diskussion wies Leithäuser auf das Differentialozonometer von Warburg hin, das noch empfindlicher ist und sich ebenfalls zur Druckmessung bei solchen gasförmigen Systemen verwenden läßt, welche Hg usw. angreifen.

Bei einer Unters. über die scheinbaren Abweichungen vom Mariotteschen Gesetz bei kleinen Drucken zeigen K. Scheel und W. Heuse[5], daß dieser Fehler in einer Wasserhaut in den betreffenden Appp. begründet ist. Unter diesen Fehlern leiden u. a. auch die Manometer von Mc Leod und von Rayleigh, wenn sie nicht äußerst scharf getrocknet sind.

Die Genauigkeit des Gasthermometers ist von A. L. Day und J. K. Clement[6] zwischen 250° und 1150° geprüft worden. Sie

1) Z. physik. Chem. **64**. 201.
2) Chemikerz. **32**. 392.
3) Z. f. Elektroch. **14**. 375.
4) Ib. **14**. 544.
5) Physik. Z. **9**. 784; Ber. Phys. Ges. **6**. 785.
6) Sillim. Amer. J. Science (4) **26**. 405.

Digitized by Google

bestimmten mit der sorgfältig korrigierten Temp-skala die Schmelztempp. des Zn zu $418{,}5 \pm 0{,}1^0$, Ag $958{,}3 \pm 0{,}5^0$, Au $1059{,}3 \pm 1{,}0$, Cu $1081{,}0 \pm 0{,}5^0$.

Eine neue Pyknometerform wird von W. R. Bousfield[1] beschrieben. Sie besteht aus zwei Fläschchen, die am Boden durch ein Röhrchen verbunden sind. Die Genauigkeit soll bei 250 bis 300 ccm Inhalt ± 1 in der fünften Dezimale sein.

Zur Reinigung der Pyknometer hat K. Rehnitz[2] einen Spüler beschrieben, der aus einem dünnen Spülröhrchen besteht, auf das das Pyknometer aufgesetzt wird. Durch das Spülröhrchen geht ein dünner Wasserstrahl, der etwas Luft mitreißt und so ein ständiges Füllen und Leeren bewirkt.

Einen recht anschaulichen App. zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäqu. hat L. Kann[3] angegeben. Er verbindet zwei Glaskugeln von ca. 5,6 cm Durchmesser durch eine ca. 50 cm lange Kapillare. Der evakuierte App. wird mit soviel Hg beschickt, daß die eine Kugel völlig angefüllt ist und der Meniskus in der Verb-kapillare liegt. Läßt man nun das Hg mehrere Male aus der einen Kugel in die andere fließen, so steigt die Temp. des Hg und kann aus dem Anstieg des Meniskus berechnet werden. Aus der Fallhöhe, der Hg-Menge, der Temperhöhung, der spez. Wärme und der Anzahl der Umdrehungen läßt sich dann das mechanische Wärmeäqu. berechnen.

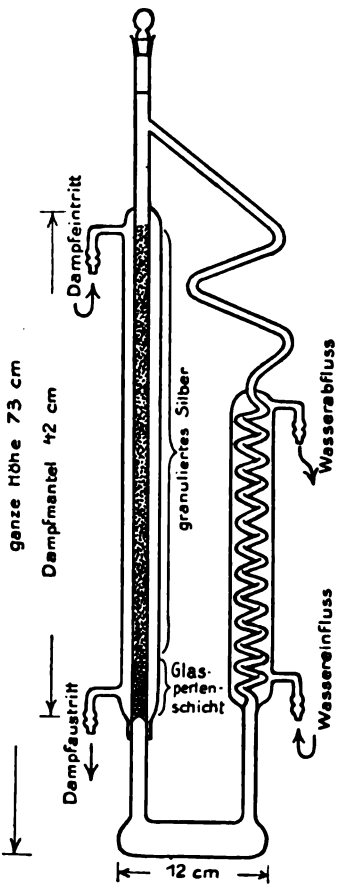


Fig. 6.

Th. W. Richards hat mit seinen Schülern Collin und Heimrod einen einfachen App. konstruiert, um die Verschiebung des Gleichgewichtes $Cu^{\cdot\cdot} + Cu \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$ mit der Temp. zu demonstrieren

1) Proceed. Chem. Soc. **24**. 69; J. Chem. Soc. Lond. **93**. 679.
2) Z. chem. App.-Kunde **3**. 555.
3) Physik. Z. **9**. 263.

Digitized by Google

und um Cu aus wässeriger Lsg. umzukristallisieren. E. Bose[1] benutzt diesen App., der das Zirkulationsprinzip der Warmwasserheizungen verwendet, um die Verschiebung des Gleichgewichtes $Ag + Ag^{\cdot} = Ag_2^{\cdot}$ mit der Temp. zu zeigen. Im App. zirkulierten etwa 275 ccm einer mit einer Spur HNO_3 angesäuerten Lsg., welche 250 g $AgNO_3$ enthielten. Nach 3 Wochen, während welcher der App. täglich 8 Stunden im Betrieb war, konnte an den Glasteilen der kälteren Rohrteile die Bildung zahlreicher winziger Silberkristalle bemerkt werden.

Die Apparatur zur Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen ist nicht merklich verbessert worden. O. Scheuer[2] hat das Beckmannsche Kryoskop etwas modifiziert, indem er den App. etwas länger gemacht hat. Ein Rührgestell für den Raoultschen App. beschreibt R. Lespieau.[3] Ein Kryoskop für praktische Zwecke hat Poda[4] konstruiert. Er schlägt allgemein den Namen Kryometer vor. Sein Kryometer läßt sich leicht transportieren und soll in erster Linie der Unters. von Quellwasser an Ort und Stelle dienen. Ein Kryoskop für biochem. Zwecke endlich schlägt M. C. Deckhuyzen[5] vor.

Eine einfache Methode zur Bestimmung von Dampfdichten schlägt Ph. Blackman[6] in mehreren Ausführungen vor. Er mißt die Druckerhöhung, die durch das Verdampfen einer bekannten Menge der zu untersuchenden Substanz in einem Raume von bekannter Größe hervorgerufen wird. Der Druck wird an einem Manometer gemessen, das aus einem einseitig geschlossenen Kapillarröhrchen mit einem Hg-Tröpfchen besteht und sich in dem Dampfraume befindet. Die Apparatur erfordert wenig Substanz und scheint nach den Belegwerten genügend genau zuarbeiten. Vf. benutzt sie auch zur Feststellung der Gewichtsanteile eines Gemisches zweier Stoffe, deren Dampfdichten bekannt sind.

Eine neue Fallvorrichtung für den Viktor Meyerschen Dampfdichtebestimmungsapp. schlägt P. S. Patterson[7] vor. Das Röhrchen mit der Substanz steht in einem etwas weiteren Rohr, das oben durch einen Gummistopfen verschlossen ist und unten auf

1) Z. f. Elektroch. **13**. 477 (1907).
2) J. chim.-phys. **6**. 620.
3) Bull. Soc. Chim. (4) **3**. 613.
4) Z. angew. Chem. **21**. 1066.
5) Biochem. Z. **11**. 346.
6) Z. physik. Chem. **63**. 48. 635; Berl. Ber. **41**. 768, 881; Chem. N. **96**. 223, **97**. 27; J. Physic. Chem. **11**. 681.
7) Chem. N. **97**. 73.

Digitized by Google

einer Korkscheibe ruht, die ein exzentrisches Loch hat. Im geeigneten Momente wird das Rohr so über dieses Loch geschoben, daß das Substanzröhrchen hindurchfällt.

Einen einfachen App. zur Demonstration der Diss-spannung fester und flüssiger Stoffe gibt J. v. Zawidzki[1] an. Er besteht aus einem ca. 1 cm weiten und 1,5 bis 1,8 cm langen Rohr mit der Substanz, an das eine Kapillare mit einem Hg-Tröpfchen angeschmolzen ist. Die Kapillare ist zwischen dem Hg-Tröpfchen und dem zugeschmolzenen Ende nach Atmosphären graduiert.

Auf die vielseitige Verwendung der Quecksilberwanne bei gasanalytischen und ähnlichen Arbeiten weist A. Stock[2] hin. Er beschreibt und empfiehlt eine besonders in französischen Instituten sehr verbreitete Apparatur.

Bei dem Spektralphotometer von König u. a. wird zur Durchleuchtung des absorbierenden Mediums und des Photometers eine einzige Lichtquelle benutzt, wodurch sich eine recht komplizierte Anordnung ergibt. Auf Veranlassung von W. Nernst haben Franz Schmidt und Haensch-Berlin ein einfacheres Spektralphotometer konstruiert, bei dem die Vergleichsfelder durch zwei Lichtquellen gleichmäßig beleuchtet werden. Dieser App. wird von J. Hildebrand[3] beschrieben und zur Bestimmung von chem. Gleichgewichten verwendet. Ein neues Spektrophotometer vom Hüfnertypus gibt R. A. Houstonn[4] an. Der App. ist so eingerichtet, daß jedes beliebige Spektroskop oder Spektrometer in ein Spektrophotometer verwandelt werden kann.

Zur Unters. von Absorptionsspektren schlägt Gr. P. Baxter[5] ein geeignetes Gefäß vor und zur Unters. von Emissionsspektren einen modifizierten Fulgurator. Zur Flammenfärbung empfiehlt W. Thörner[6] einen von ihm konstruierten Brenner, bei dem die angesaugte Luft mit der durch Elektrolyse oder chem. Gasentwicklung zerstäubten Flüssigkeit geschwängert wird.

Zur Darst. von Metallichtbögen für spektroskopische Unterss. empfiehlt A. H. Pfund[7], eine Eisenelektrode von ca. 12 mm Durchmesser mit einer kleinen Vertiefung zu versehen und einer

1) Chemikerz. **32**. 186.
2) Berl. Ber. **41**. 3834.
3) Z. f. Elektroch. **14**. 349.
4) Phil. Mag. (6) **15**. 282.
5) J. Am. Chem. Soc. **30**. 577.
6) Z. angew. Chem. **21**. 673
7) Z wiss. Photogr., Photophys. u. Photochem. **6**. 326.

Digitized by Google

darüberstehenden Kohlenanode gegenüberzustellen. In die Vertiefung wird das Oxyd des zu untersuchenden Metalls in genügender Menge gebracht. Pfund beschreibt außerdem noch eine leicht herzustellende Hg-Lampe, die aus einem Glasrohr besteht, deren unterer verjüngter Teil etwas Hg als negative Elektrode enthält. Als pos. Elektrode dient ein geeignet geformtes Eisenblech. Die Lampe brennt mit 110 Volt und 1,5 Amp. und muß vor der Zündung mit der Bunsenflamme vorgewärmt und dann gekippt werden. Um ultraviolettes Licht zu gewinnen, ist die obere Öffnung des Rohres mit einer Quarzplatte verkittet.

Ein Wagevoltameter wird von A. Wendler[1] beschrieben. An einem nichtleitenden Wagebalken hängen zwei ausbalancierte Cu-Elektroden, die in ein **U**-förmiges Gefäß mit $CuSO_4$-Lsg. tauchen. Nach der Elektrolyse entspricht die durchgegangene Strommenge der halben Gewichtsdifferenz der Elektroden. Die Fehler auf beiden Seiten sollen sich eliminieren. Um noch sehr geringe Stromstärken mit genügender Genauigkeit zu messen, schlagen E. Bose und F. Conrat[2] die Verwendung eines Silbermikrovoltameters vor. In einem **U**-Rohr von $1^1/_2$ cm Weite und 7 cm Höhe befindet sich die genügend verdünnte $AgNO_3$-Lsg. Die offenen Enden sind durch Glasdeckelchen geschlossen, durch welche je ein Pt-Draht hindurchgeht und die Stromzuführung vermittelt. An dem anodischen Pt-Draht ist ein Ag-Stückchen angeschmolzen, an dem kathodischen hängt die eigentliche Kathode, ein Pt-Draht von 0,05 bis 0,1 mm Dicke und 1,5 bis 2,5 cm Länge. Die Gewichtszunahme dieses Drahtes wird auf der Nernstschen Mikrowage bestimmt. In einem Versuche wurden in 67 Stunden 0,9357 mg Ag abgeschieden, was einer mittleren Stromstärke von 0,00348 Milliamp. entspricht. Die Vergleichung zweier hintereinander geschalteter Appp. ergab stets genügende Übereinstimmung. Die Vff. wollen dieses Mikrovoltameter zur Unters. der Abweichungen benutzen, die man besonders bei höheren Tempp. beim Ag-Voltameter beobachtet, und die sie durch Beteiligung von halbwertigem Ag an der Elektrolyse zu erklären suchen.

Ein stabiles, leicht transportables Saitengalvanometer beschreibt C. W. Lutz.[3] Der Meßbereich ohne Hilfsladung ist 2 bis 1000 Volt, mit einer Hilfsladung von $\pm$ 50 Volt aber noch 0,01 Volt. Bei geeigneter Schaltung läßt sich der App. auch als Nullinstrument benutzen.

---

1) Physik. Z. **9**. 806.
2) Z. f. Elektroch. **14**. 86.
3) Physik. Z. **9**. 100, 642.

Digitized by Google

An Stelle des Quadrantenelektrometers schlägt F. Dolezalek[1] im Anschluß an eine schon von M. Curie angegebene Elektrometerform ein Binantenelektrometer vor, bei dem die vierteilige Schachtel der älteren Elektrometer durch eine in zwei Hälften zerlegte Binantenschachtel ersetzt ist. Als Nadel schwebt in der Schachtel eine aus zwei voneinander isolierten Hälften zusammengesetzte Kreisscheibe von dünnem Al-Blech. Die beiden Hälften werden entgegengesetzt aufgeladen. Man kann so ein Zeigerinstrument von großer Empfindlichkeit und proportionaler Skala konstruieren. Durch Variation der Ladespannungen gestattet das Instrument Potentialmessungen durch 5 Zehnerpotenzen.

Einen neuen App. zur Registrierung des Potentialabfalles in der Atm. hat M. Th. Wulf[2] auf Grund seines Quarzfadenelektrometers konstruiert.

Ein Elektrometer und Elektroskop mit Kompensation, bei dem der Ausschlagswinkel nicht direkt abgelesen, sondern mit Hilfe einer Mikrometerschraube kompensiert wird, ist von Hurmuzescu[3] vorgeschlagen.

Mit dem Wehneltphänomen hat sich F. Piola[4] beschäftigt und die Reihenfolge der Vorgänge im Unterbrecher bei abnehmendem Wid. im Stromkreise untersucht. Er unterscheidet reine Elektrolyse, dann Elektrolyse mit Blasen abwechselnd, Blasen und eigentliches Wehneltphänomen. Hierbei spielt neben der Gasmenge, die durch die Joulesche und Peltiersche Wärme entw. wird, auch die durch Elektrolyse gebildete eine Rolle. Die emporsteigenden Gasblasen werden im Magnetfelde abgelenkt. Der Wehneltunterbrecher funktioniert auch mit Wechselstrom[5], und war unter günstigen Bedingungen in beiden Halbperioden. Eine vollständige Unterbrechung des Stromes findet nicht statt.

Eine neue stabilere Form der Zambonischen Säule wird von G. C. Simpson[6] beschrieben, bei der die Papierscheiben von einem mit S umhüllten Messingstab getragen werden.

Die elektrisch geheizten Laboratoriumsöfen unterzieht K. Arndt[7] einer kritischen Besprechung. Neben den Wid-öfen werden auch

1) Ann. Phys. (4) **26**. 312.
2) Le Radium **5** 170.
3) C. r. **147**. 788; Le Radium **5**. 331.
4) Nuov. Cim. (5) **14**. 54 (1907).
5) Atti R. Accad. Lincei (5) **17**. 316.
6) Physik. Z. **9**. 463.
7) Z. chem. App.-Kunde **3**. 40, 68, 93, 117, 144.

Digitized by Google

die Lichtbogenöfen eingehend mit Berücksichtigung der Ökonomie behandelt. Einen neuen Lichtbogenofen für Laboratoriumszwecke beschreiben L. Clerc und Adolphe Minet.[1] Auch K. Friedrich[2] hat neue Öfen konstruiert, zwei Tiegelöfen und eine Übergangsform zwischen diesen und dem Röhrenofen. Eine ausführlichere Beschreibung dieser Kryptol- und Platinreagensrohröfen gibt A. Leroux.[3]

Einen App. für Experimente bei hohen Tempp. und Drucken beschreibt R. Threlfall.[4] Er besteht aus einem elektrisch geheizten Ofen in Verb. mit einer hydraulischen Presse, in dem kleine Substanzmengen unter Drucken von 100 t pro 6,45 qcm bis zum

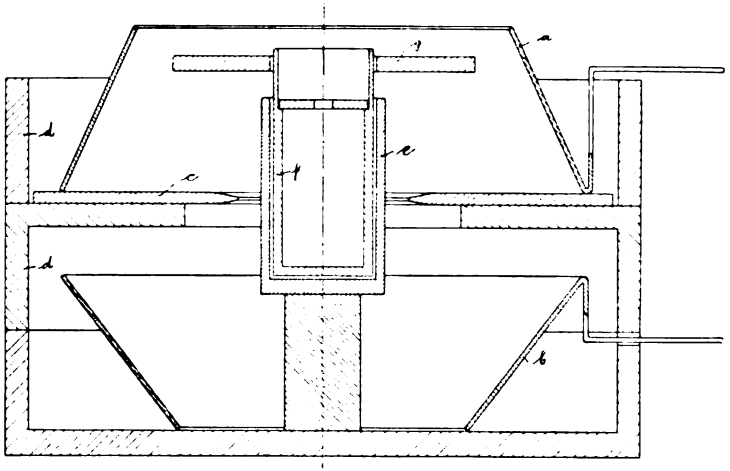


Fig. 7.

Schmelzpunkt der Magnesia erhitzt werden können. Vf. hat mit diesem App. den Kohlenstoff untersucht und kommt zu dem Ergebnis, daß die Diamantbildung weniger auf eine Umwandlung des C zurückzuführen ist, als auf eine Carbidzers. in Ggw. gewisser Stoffe, die die Kristallisation der Diamanten veranlassen.

Einen elektrischen Ofen, in dem bei Tempp. bis 2000° gearbeitet werden kann, beschreibt H. Hanemann[5] als „Radialofen“ (Fig. 7). Die Elektroden *a* und *b* bestehen aus 3 mm starkem Eisenblech, die Schamotteringe und -kapseln *d* teilen den Ofen in einen

1) C. r. **146**. 227.
2) Metallurgie **4**. 1 (1907).
3) Chemikerz. **32**. 1137.
4) Proc. Chem. Soc. **24**. 131; J. Chem. Soc. **93**. 1333.
5) Z. f. Elektroch. **14**. 695.

Digitized by Google

oberen und unteren Raum, zwei Räume, die noch durch einen Magnesiaring *c* voneinander getrennt sind. Der Kohletiegel *e* steht in der Mitte des Ofens auf einem Magnesiauntersatz. In dem Kohletiegel steht das Heizgefäß *f* aus Magnesia. Der Ofen wird bis 2 cm über den Rand des Kohletiegels mit Kohlekörnern gefüllt, dann der Schamottering *g* um das Heizgefäß auf die Kohlefüllung aufgelegt. Zur Erreichung von 2000° muß die Stromdichte an jeder Tiegelhälfte etwa 3 Amp. pro qcm betragen.

Th. W. Richards und J. Howard Mathews[1] empfehlen bei der fraktionierten Destillation das elektrische Heizen und beschreiben einige Versuche, welche die große Verbesserung der Wirksamkeit der Trennung zeigen, die sich durch Anwendung der Elektrizität als Heizquelle bei der fraktionierten Destillation erzielen läßt. Sie beschreiben eine für diesen Zweck vorteilhafte Form eines solchen App.

Die Verwendung des elektrischen Stromes zum Heizen bei ebullioskopischen Bestimmungen und bei der fraktionierten Destillation ist übrigens schon eingehend von E. Beckmann[2] erörtert und empfohlen worden

Einen App. zur quantitativen Zers. der Salzsäure beschreibt J. B. Lewis.[3] Bemerkenswert ist dabei, daß nicht die an der Kohlenanode entw. Menge Chlor selbst in ein Meßrohr geleitet wird, sondern ein gleiches Vol. Luft. Dadurch werden die Fehler vermieden, die durch die Lsl. des Chlors im Wasser entstehen.

Zur Bestimmung der DC org. Fll. hat A. W. Stewart[4] den Drudeschen App. etwas modifiziert, so daß man mit weniger Substanz arbeiten und die Temp. besser konstant halten kann.

Der empfindliche Feuchtigkeitsmesser von J. Pionchon[5] besteht darin, daß sich in einem Stromkreise ein Glasrohr befindet, dessen Leitf. sich ändert, wenn sich geringe Spuren von Feuchtigkeit auf seiner Oberfläche niederschlagen.

Eine Selenzelle von großer Empfindlichkeit hat G. M. Minchin[6] aus einer sehr dünnen Selen-Aluminiumbrücke konstruiert, deren elektrische Leitf. sich stark mit der Belichtung ändert. Er will damit die Intensität der Strahlung in den versch. Teilen von Sternspektren messen.

---

1) Z. physik. Chem. **64**. 120.
2) Ib. **64**. 507; **63**. 177.
3) J. Am. Chem. Soc. **30**. 615.
4) J. Chem. Soc. **93**. 1062; Proc. Chem. Soc. **24**. 124.
5) C. r. **146**. 809.
6) Proc. Roy. Soc. A, **81**. 9.

Digitized by Google

Ein neues Strahlungspyrometer für mehr praktische Zwecke beschreibt Ch. B. Thwing.[1] Die zu messende Wärmeenergie wird durch einen konischen Spiegel in einem schwarzen Rohre vereinigt und durch ein Thermoelement gemessen. Die Strahlungsintensität des geschmolzenen Fe ist 0,28, die des geschmolzenen Cu nur 0,14 der des schwarzen Körpers bei gleicher Temp.

Michel Jegunow[2] beschreibt einige Diffusographen, d. h. Anordnungen, um die Diffusion von Salzlsgg. in Gelatine usw. quantitativ verfolgen zu können.

Bücher.

Geschichtliches. — Der Gedanke, daß es neben dem rein humanistischen Bildungsideal auch ein realistisches, naturwissenschaftliches gibt, zu dessen Erreichung die Kenntnis des Lebens und der Werke der Pioniere der Naturwissenschaft und Technik gehört, hat A. Kistner veranlaßt, unter dem Titel „Deutsche Physiker und Chemiker“[3] eine Reihe von kurzen Biographien herauszugeben. Es sind Männer, denen im Deutschen Museum in München ein Ehrenplatz und Ehrentafeln zuteil wurden: O. v. Guericke, G. W. Leibniz, J. v. Fraunhofer, R. Mayer, K. Fr. Gauß, H. v. Helmholtz, W. v. Siemens, J. v. Liebig, R. W. Bunsen, A. Krupp. Die Biographien, die mit den prägnanten Sätzen überschrieben sind, welche unter den in Abbildungen wiedergegebenen Bildern, Büsten und Plaketten jener Männer im Deutschen Museum stehen, bringen das Hauptsächlichste aus dem Leben und über die Werke jener Forscher, ohne allerdings psychologisch tiefer einzudringen. Zur kurzen Orientierung kann das Büchlein empfohlen werden.

Ebenfalls an den Kreis der naturwissenschaftlich Gebildeten wendet sich ein fesselndes Buch von W. Ostwald „Der Werdegang einer Wissenschaft“[4], das eine Umarbeitung der bekannten „Leitlinien der Chemie“ desselben Vf. darstellt. Das über dieses Werk früher Gesagte[5], kann daher hier nur wiederholt werden.

Ebenfalls von geschichtlichem Interesse ist eine chem.-kulturhistorische Studie von E. Cohen[6] über „Das Lachgas“. Er

1) J. Frankl. Inst. **165**. 363.
2) Arch. sc. phys. et nat. Genève (4) **25**. 350.
3) Verlag von Kösel, Kempten und München.
4) Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.
5) Jahrb. Elch. **13**. 20 (1906).
6) Verlag von W. Engelmann, Leipzig.

Digitized by Google

knüpft an eine Karikatur des großen englischen Zeichners J. Gilray an, die auch wiedergegeben ist und ein drolliges Vorkommnis bei einer der ersten Experimentalvorlesungen über Lachgas zur Grundlage hat. Die Erklärung der Gilrayschen Karikatur gibt E. Cohen Veranlassung, allerlei Wichtiges und Unwichtiges aus der „historie intime" des Lachgases ans Licht zu ziehen, in deren Mittelpunkt Rumford und Davy stehen.

Handbücher. — Vom „Abegg" ist die erste Abteilung des zweiten Bandes[1] erschienen. Die Atomgewichtsbestimmungen sind wie bisher von B. Brauner kritisch durchgerechnet worden. R. Abegg selbst bringt eine Übersicht über die Elemente der ersten Gruppe. Der Wasserstoff ist von E. Baur bearbeitet worden, das Li von Brislee in Gemeinschaft mit Fr. Auerbach, der auch in die Redaktion eingetreten ist. W. Hinrichsen lieferte Na, K, Rb und Cs, Donnan das Cu, Baur das Ag, und Wohlwill das Au. Die Bearbeitung der Kolloidchemie dieser Elemente ist wiederum Lottermoser zugefallen. Nach der glänzenden Aufnahme, die R. Abeggs Handbuch der anorg. Chemie überall gefunden hat, ist eine Empfehlung überflüssig.[2]

Von dem Bredigschen Handbuch der angewandten physik. Chemie sind auch weitere Bände erschienen. A. Findlay hat seine Darst. der Phasenlehre, die im Jahre 1904 in der Ramsayschen Sammlung erschienen war, ins Deutsche übersetzt und etwas erweitert. Die „Einführung in die Phasenlehre und ihre Anwendungen"[3] ist recht klar geschrieben und bringt alles Wissenswerte über heterogene Gleichgewichte in angenehm lesbarer Form. K. Schaum bringt den ersten Teil einer „Photochemie und Photographie"[4], in dem er die gesamte Lehre von der Entstehung und Umwandlung der strahlenden Materie behandelt, also hauptsächlich Photophysik.

Lehrbücher. — Aus der großen Fülle von Lehrbüchern der verschiedensten Zweige der Physik und Chemie sei hier des dritten Bandes von Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik[5] gedacht, in dem L. Pfaundler die Thermometrie und Kalorimetrie, K. Drucker die chem.-physik. Statik, die Umwandlung der Aggregatzustände und die Thermochemie, A. Waßmuth die Thermodynamik, Wärme-

1) Verlag von S. Hirzel, Leipzig.
2) Jahrb. Elch. **12**. 27 (1905); **13**. 3 (1906).
3) Verlag von J. A. Barth, Leipzig.
4) Verlag von J. A. Barth, Leipzig.
5) Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Digitized by Google

leitung und die kinetische Wärmetheorie und Jul. Hann die Meteorologie behandelt. Das Werk ist so rühmlich bekannt, daß jedes Wort des Lobes und der Empfehlung hier unnötig ist.

Von analytischen Lehrbüchern sei die zweite Auflage von W. Böttgers „Qualitative Analyse“[1] erwähnt, das schon den Anfänger mit den allgemeinen Gesetzen der Chemie, besonders in Anwendung auf die qualitative Chemie, vertraut machen will. Gegenüber der ersten Auflage[2] sind in didaktischer Beziehung recht erhebliche Veränderungen und Verbesserungen gemacht worden, die das Buch zu einem recht wertvollen Bestandteil der analytischen Literatur machen. In der sechsten Auflage von Treadwells „Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie“[3] tritt der moderne Standpunkt nicht so sehr in den Vordergrund wie bei dem Böttgerschen Buche; dafür hat der Vf. mehr Gewicht auf die Durchführung von Versuchen gelegt, um dem Anfänger einen möglichst großen Schatz von Kenntnissen zu vermitteln. Die Beliebtheit und Güte auch dieses Werkes gibt sich an der Anzahl der Auflagen zu erkennen.

Der augenblickliche Stand der Elektroanalyse läßt sich aus zwei Büchern erkennen: A. Classen, „Quantitative Analyse durch Elektrolyse“, 5. Aufl.[4] und E. Smith, Quantitative Elektroanalyse“, deutsch von A. Stähler.[5] In beiden Werken werden die Schnellmethoden ausführlich erörtert, die ja mehr und mehr in den Vordergrund treten. Das Classensche Buch legt auch die theoretischen Grundlagen der Elektroanalyse dar, soweit dies bisher möglich ist.

Ein Lehrbuch der org. Chemie auf neuerer Grundlage hat W. A. Noyes geschrieben und ist von Wa. Ostwald übersetzt worden.[6] Der überquellende Reichtum der org. Chemie an neueren Tatsachen hat es mit sich gebracht, daß ihr das alte Kleid, die Einteilung in aliphatische, aromatische und heterozyklische Stoffe, zu eng geworden ist. Noyes macht den bemerkenswerten Versuch, die Glieder dieser drei Abteilungen aus didaktischen Gründen neben- und durcheinander abzuhandeln. So stehen z. B. die Phenole neben den Alkoholen, Kampfer und Chinon neben Aceton usw.

---

1) Verlag von W. Engelmann, Leipzig.
2) Vgl. die Besprechung von H. Danneel, Jahrb. Elch. **9**. 18 (1902).
3) Verlag von Franz Deuticke, Leipzig und Wien.
4) Verlag von J. Springer, Berlin.
5) Verlag von Veit & Co , Leipzig.
6) Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

Digitized by Google

Das Buch liest sich recht angenehm und der Versuch der neuen Einteilung darf wohl als gelungen und berechtigt zu betrachten sein. Recht erfreulich ist es, daß der Vf. dem Buche zwei umfangreiche Kapitel vorausgeschickt hat, in denen er die Anwendung der Methoden der allgemeinen Chemie auf die org. darlegt. Ferner flicht er an vielen Stellen die Ergebnisse der physik. Chemie in klarer und passender Weise ein.

Monographien. — Einen vor der Breslauer Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag „Feste Lösungen und Isomorphismus" hat G. Bruni in erweiterter Form als Buch herausgegeben.[1] In recht übersichtlicher Weise wird der Zusammenhang zwischen den beiden Gebieten dargelegt. Zugleich zeigt sich aber, wie unvollständig unsere Kenntnisse hier noch sind. In demselben Verlage ist eine Schrift von Julius Meyer „Die Bedeutung der Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit für die angewandte Chemie" erschienen, die in elementarer Weise die Grundsätze der chem. Kinetik darlegt und zugleich ihre Bedeutung in den verschiedensten Zweigen der Naturwissenschaft durch Heranziehung der verschiedenartigsten Beispiele betont. Die Brauchbarkeit dieses Buches ergibt sich unter anderem daraus, daß es gleich nach dem Erscheinen übersetzt wurde.

Die trefflichen „Akkumulatoren" von K. Elbs[2] sind bereits in vierter Auflage erschienen, ein Zeichen für die Wertschätzung dieses Buches.

Sammlungen. — Die Sammlung chem. und chem.-technischer Vorträge[3] wird jetzt von W. Herz herausgegeben, nachdem der frühere Herausgeber F. B. Ahrens leider schwer erkrankt ist. Der 13. Band enthält vier umfangreiche Abhandlungen, von denen die zweite und dritte den Physikochemiker besonders angehen. K. Brand hat die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen in recht eingehender und vollständiger Weise behandelt, wie es bei einem Schüler und Mitarbeiter von K. Elbs nicht anders zu erwarten ist. Eine treffliche Leistung sind auch „Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie" von A. Skrabal. Es wird im besonderen die Rk. Ferrosalz-Permanganat in salzsaurer Lsg. eingehend dargelegt, ein Vorgang, mit dem sich der Vf. ja besonders

1) Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.
2) Verlag von W. Knapp, Halle.
3) Verlag von F. Enke, Stuttgart.

Digitized by Google

befaßt hat. Die Literatur über diesen Gegenstand scheint sorgfältig zusammengetragen worden zu sein, wenngleich der Berichterstatter seine eigenen Unterss. und Theorie zur Autoxydation nicht einmal erwähnt gefunden hat. Auch die erste Abhandlung des Bandes von A. Angeli „Über einige wasserstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs" bietet allerlei Interessantes, wie z. B. die Derivate der Säure $H_2N_2O_3$ usw.

Ein recht zeitgemäßes Unternehmen stellt „Die chemische Analyse" von B. M. Margosches dar[1], eine Sammlung von Einzeldarstt. auf dem Gebiete der chem., chem.-technischen und physik.-chem. Analyse. Die wissenschaftliche Grundlage der Analyse wird durch eine Darst. der physik. Chemie von W. Herz geliefert. Es handelte sich dabei weniger darum, etwas Neues zu liefern, als das Alte in didaktisch geschickter und dem besondern Zwecke angemessener Form darzustellen. Und das ist dem Vf. in recht erfreulicher Weise gelungen. Außer diesem Bande ist bisher erschienen: J. Schmidt „Die Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie", H. Nissenson „Die Untersuchungsmethoden des Zinks", worin auch die elektroanalytischen Methoden behandelt werden, und dann vor allem der Doppelband von A. Fischer „Elektroanalytische Schnellmethoden". Nach einer theoretischen Einleitung bringt A. Fischer vieles Neue und bisher nicht Veröffentlichtes, so daß dem Elektroanalytiker die Anschaffung des gehaltreichen Buches sehr zu empfehlen ist.[2]

In der Sammlung „Die Wissenschaft"[3] sind zwei Bücher erschienen, die den physik. Chemiker interessieren dürften. O. Sackur hat in recht hübscher und klarer Weise „Die Affinität und ihre Messung" behandelt, während G. Siebert eine Übersetzung von J. J. Thomson „Die Korpuskulartheorie der Materie" geliefert hat.

Die Monographien über angewandte Elch.[4] haben wertvollen Zuwachs erhalten. In sehr sorgfältiger Weise hat P. Ferchland die englischen elch. Patente aus den Patentschriften zusammengestellt, und zwar bringt Bd. 29 der Monographien die auf Elektrolyse bezüglichen, Bd. 32 die auf elektrothermische Verfahren und Apparate bezüglichen. Bd. 33 enthält die elektrochemischen

1) Verlag von F. Enke, Stuttgart.

2) Vergleiche die eingehende kritische Besprechung von F. Förster, Z. f. Elektroch. **15**. 232 (1909).

3) Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

4) Verlag von W. Knapp, Halle.

Digitized by Google

Patentschriften der Vereinigten Staaten von Amerika, die sich auf elektrothermische Verfahren und Apparate, sowie Entladungen durch Gase beziehen. Bei der Wichtigkeit der Kenntnis fremder Patente ist eine Empfehlung dieser recht übersichtlich geordneten Patentsammlungen für unsere deutsche elch. Großindustrie wohl überflüssig. Eine sehr erfreuliche Bereicherung ist auch Bd. 30, der die Herstellung und Anwendung der Thermoelemente und Thermosäulen von Fr. Peters behandelt. Bd. 31, die elektrolytischen Zähler von K. Norden, endlich bietet einen Überblick über ein noch hoffnungsvolles Gebiet dar. Denn die bisherigen elektrolytischen Zähler haben sich noch keinen allgemeinen Eingang zu schaffen verstanden, so daß die Erfindertätigkeit hier noch Spielraum hat. Als Führer durch dieses Gebiet wird dies Buch willkommen sein.

Auch die in der Technik recht geschätzten Monographien über chem.-technische Fabrikationsmethoden[1] sind weiter ausgebaut worden. Bd. 10, von R. Knoll, berichtet über synthetische und isolierte Riechstoffe und deren Herstellung, von Momber, Bd. 11, über den Dampf in der chemischen Technik, Bd. 12, von R. Kißling, über das Erdöl, seine Verarbeitung und Verwendung.

An diese chem.-technischen Monographien schließt sich eine neue Sammlung, die ebenfalls von M. Wohlgemuth herausgegeben wird: Laboratoriumsbücher für die chemischen und verwandte Industrien.[2] Sie unterscheidet sich von der oben erwähnten Margoschesschen Sammlung „Die Analyse“ trotz vielfacher Berührungspunkte dadurch, daß sie fast ausschließlich für den technischen Chemiker bestimmt ist. Die älteren technischen Chemiker klagen wohl nicht ohne Grund darüber, daß die jüngeren, erst in die Technik eintretenden Fachgenossen „überhaupt nicht mehr analysieren könnten“, und daß ihnen die Analysenmethoden des technischen Laboratoriums praktisch unbekannt sind. Er muß sich erst in die Verfahren des Fabriklaboratoriums hineinarbeiten, das ja ganz anderes geartete Ansprüche als das Hochschullaboratorium stellt. Dies soll ihm nun durch die vorliegende Sammlung erleichtert werden, in der dem jungen Chemiker von praktisch erfahrenen Fachmännern die in den versch. Fabriklaboratorien vorkommenden technischen Analysenmethoden nebst den gewöhnlich angewandten

1) Verlag von W. Knapp, Halle.
2) Verlag von W. Knapp, Halle.

Digitized by Google

Appp. und sonstigen Hilfsmitteln in Wort und Bild vorgeführt und erläutert werden. Die Sammlung wird eröffnet mit einem Laboratoriumsbuch für den Eisenhüttenchemiker von M. Orthey, daran schließt sich das Laboratoriumsbuch für den Metallhüttenchemiker von H. Nissenson und W. Pohl, und für die Industrie der Riechstoffe von O. Simon.

Verschiedenes. — Unter der Uberschrift: „Prinzipien der Chemie. Eine Einleitung in alle chemischen Lehrbücher“[1] hat W. Ostwald ein Werk herausgegeben, dessen Inhalt etwas unerwartet ist und sich fast ausschließlich an den Lehrenden, weniger aber an den Lernenden wendet. „Die vorliegende Arbeit hat.... den Zweck, die tatsächlichen Grundlagen der chem. Wissenschaft so frei wie möglich von nicht zur Sache gehörigen Zutaten in ihrer Bedeutung und in ihrem Zusammenhange darzustellen.“ Es soll eine Chemie ohne Bezugnahme auf die Eigenschaften individueller Stoffe in Gestalt eines rationellen wissenschaftlichen Systems sein. Das Buch ist nicht ganz leicht zu lesen, bietet aber dann hohen Gewinn. In demselben Verlage ist ein anderes Buch erschienen, das dem Bildungsbedürfnis der Menge entgegenzukommen sucht: „Naturwissenschaftliche Vorträge“ von A. Ladenburg. Es sind darin versch. chem. und chem.-physik. Themen in allgemein verständlicher Darst. behandelt. Den Schluß bildet ein Vortrag „Über den Einfluß der Naturwissenschaften auf die Weltanschauung“, der seinerzeit einiges Aufsehen machte. Die Ladenburgschen Vorträge sind recht flüssig geschrieben und angenehm zu lesen.

II. Heterogene Gleichgewichte.

Allgemeines. — In seinem Buche „Die Energie“ hatte W. Ostwald bedauert, daß ihm die Schriften J. Clark Maxwells nicht zugänglich wären, welche schon vor W. Gibbs wichtige Gedanken über das Gleichgewicht heterogener Stoffe enthielten. Aus diesem Grunde sind diese Schriften, die aus den Jahren 1875 und 1876 stammen, noch einmal kurz wiedergegeben.[2] J. Cl. Maxwell weist u. a. auf die Bedeutung des chem. Potentiales hin, das in vielen Fällen wichtiger als der Begriff der Energie sei. Er zeigt ferner, daß die Potentiale zweier im Gleichgewichte befindlicher

1) Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.
2) Phil. Mag. (6) **16**. 818.

Digitized by Google

Stoffe denselben Wert besitzen müssen. In einem Briefe an Stokes benutzt Maxwell für den Begriff, der von W. Gibbs als Potential bezeichnet wurde, den Ausdruck „Reaktion".

Einen Beweis der Phasenregel von W. Gibbs ohne Zuhilfenahme der Thermodynamik will J. A. Muller[1] bringen. Wenn n Stoffe in φ Phasen auftreten, so sind sie durch $\varphi - 1$ Trennungsflächen voneinander geschieden, durch welche die Stoffe hindurchgehen können. Im Gleichgewichte, also bei Unveränderlichkeit einer Phase an jedem Stoffe, treten durch die Trennungsfläche von beiden Richtungen her gleiche Mengen hindurch. Für die n-Stoffe und die $\varphi - 1$ Trennungsflächen existieren also $n(\varphi - 1)$ Gleichgewichtsgleichungen. Die Zus. der φ Phasen ist durch ebensoviel Gleichungen bestimmt. Ferner ist die Verteilung der n Stoffe auf die φ Phasen durch n Gleichungen gegeben, so daß man in Summa $n(\varphi - 1) + \varphi + n = n\varphi + \varphi$ Gleichgewichtsgleichungen hat. Die Anzahl der Variabeln, die durch diese Gleichungen bestimmt werden, sind außer Druck und Temp. die n Massen der unabhängigen Stoffe und die $n\varphi$ Massen derselben in der Masseneinheit der φ Phasen, so daß man $2 + n + n\varphi$ Variable und zwischen diesen $n\varphi + \varphi$ Gleichungen hat. Der Freiheitsgrad F des Systems ist dann also $F = 2 + n + n\varphi - n\mathrm{S} - \varphi = 2 + n - \varphi$.

Wie Ramsay und Young[2] früher gezeigt haben, liefert die Bestimmung der Dampfdrucke bei gegebener Temp. nach der statischen Methode und die Bestimmung der Temp. für einen gegebenen Druck nach der dynamischen Methode bei festen Stoffen häufig versch. Werte, und zwar sind es solche Stoffe, die im gasförmigen Zustande zu diss. vermögen. Bancroft[3] hatte die Verschiedenheiten auf Unterschiede der Diss-gschw. im Dampf zurückführen wollen. Von diesem Standpunkt des Einflusses einer langsamen Diss. auf Phasengleichgewichte aus hat C. van Rossem[4] das Chloralhydrat untersucht und bespricht noch einmal die anomalen Versuchsergebnisse Ramsays und Youngs beim Aldehydammoniak, Chloralhydrat, Butylchloralhydrat, dem Methyl- und Äthylalkoholat des Chlorals, Essig-, Bernstein- und Phtalsäure. Nach einer theoretischen Darlegung der möglichen Erscheinungen zeigt van Rossem, daß die von Ramsay und Young beobachteten Unterschiede zwischen den Diss.- und Sublimationsdrucken beim Chloralhydrat

1) C. r. **146**. 866.
2) Z. physik. Chem. **1**. 237 (1887).
3) J. Physic. Chem. **3** 72 (1899).
4) Z. physik. Chem. **62**. 257.

Digitized by Google

sich durch die Gschw. der Sublimation, die bei versch. Versuchen versch. ausfallen kann, im Sinne Bancrofts gut erklären lassen. Wenn also ein fester Stoff sich statisch und dynamisch versch. verhält, so muß die Ursache in einer langsamen Einstellung des Diss-gleichgewichtes und in schneller Sublimation gesucht werden.

Ramsay und Young hatten ferner beobachtet, daß der Dampfdruck der unterkühlten Methyl- und Äthylalkoholate des Chlorals kleiner als der der festen Verb. war. Sie erklären dies dadurch, daß die flüssige Phase einen Teil der Diss-produkte aufgelöst habe. van Rossem macht es aber wahrscheinlich, daß die Chloralalkoholate nach ihrer Umkristallisation aus Alkohol etwas Mutterlauge eingeschlossen enthielten, und daß dieses die Fehlerquelle war.

Was endlich die Bernsteinsäure anbetrifft, für die Ramsay und Young je nach der vorhandenen Menge variierende Dampfdrucke gefunden hatten, so ist es wahrscheinlich, daß hier überhaupt keine Gleichgewichte vorgelegen haben, daß aber die Gschw. der Einstellung des Gleichgewichtes in der Dampfphase von der Größe der katalytisch wirkenden Oberfläche der Bernsteinsäure, also auch von ihrer Masse abhängt.

In einer sich hier anschließenden Unters.[1] über das System Chloral-Wasser zeigt van Rossem, daß Chloralhydrat zwei definierte Schmelzpunkte hat, von denen der eine bei 54° dem unzersetzten Hydrat zukommt, der andere aber, bei 47,4°, als „natürlicher“ dem mit seinen Diss-produkten im Gleichgewichte befindlichen System Chloralhydrat $\rightleftarrows$ Chloral + Wasser. Der Schmelzpunkt des reinen Chlorals ist —57,5° und sein Kochpunkt bei 740 mm 97°. Es existiert ein Semihydrat, dessen natürlicher Schmelzpunkt ungefähr 49° ist, während die höchste erreichte Schmelztemp. 80° beträgt. Ein drittes Hydrat mit 6 oder 7 Molekülen Kristallwasser schmilzt konstant bei —1,4°. In den Kochlinien des Systems Chloral-Wasser, in denen bei niedrigen Drucken ein Maximum auftritt, kommt bei 740 mm ein Minimum vor, während flüssiges Chloralhydrat sich als besonderen Punkt zu erkennen gibt. Die Zus. des Dampfes ist über der ganzen Linie von der der Fll. nur sehr wenig versch. Auch bei dem Entmischungsgebiet stimmt das Minimum nicht mit der Zus. des Chloralhydrats überein.

Einstoffsysteme. — Im vorhergehenden Berichtsjahre[2] war eine Theorie von W. Barlow und W. J. Pope erwähnt worden,

1) Z. physik. Chem. **62**. 681.
2) Jahrb. Elch. **14**. 11 (1907).

Digitized by Google

welche einen Zusammenhang zwischen chem. und kristalliner Struktur darzulegen versuchte. Die Vff. haben ihre Theorie nun[1] auch auf die Beziehungen zwischen chem. Konstitution und Kristallform einfacher anorg. Substanzen auszudehnen sich bemüht. Sie zeigen, daß identische Kugeln sich nur in zwei Anordnungen zu einfachen, homogenen, dicht gelagerten Anhäufungen bringen lassen. Die eine Anordnung besitzt holoëdrische Würfelsymmetrie, die andere aber holoëdrisch-hexagonale Symmetrie mit dem Achsenverhältnis $a:c = 1:0{,}8165$. Liegen zwei oder mehr Arten von Kugeln fast desselben Inhaltes vor, so nähern sich die Anordnungen einer von diesen beiden Typen oder einer Kombination beider. Mit diesen geometrischen Prinzipien wollen die Vff. alle bekannten Kristallformen der Elemente erklären können. In einer folgenden Abhandlung[2] wird der Zusammenhang zwischen chem. Konstitution und Polymorphismus betrachtet. Der Polymorphismus wird definiert als das Auftreten von zwei oder mehreren dicht gelagerten Anhäufungen chem. Moleküle von praktisch identischer Konfiguration, die sich nur durch ihre Anordnung unterscheiden. So lassen sich die kubische und die trigonale Kristallform des AgJ zurückführen auf mol. Einheiten derselben Konfiguration. Sie können sogar aus identischen Doppelschichten von Sphären aufgebaut werden, so daß man die Polymorphie des Silberjodids durch die mögliche Zusammenlagerung der Einheitsschichten nach kubischer oder trigonaler Symmetrie erklären kann. Das Achsenverhältnis der einen Form läßt sich in solchen Fällen durch Transposition in das andere einrechnen. Aus Betrachtungen über die Achsenverhältnisse des pseudohexagonalen rhombischen $RbNO_3$ und des rhomboedrischen $NaNO_3$ wird dann geschlossen, daß alle polymorphen Gebilde mit fast gleichen Dimensionen aus praktisch identischen Schichten aggregierter „Atomwirkungssphären“ aufgebaut sind. Diesen Satz suchen Barlow und Pope durch eine Unters. der isopolymorphen Salze $NaNO_3$ und KNO_3, die mit den beiden Formen des $CaCO_3$ morphologisch verbunden sind, zu bestätigen, indem sie zeigen, daß die Kristalleinheiten der beiden Nitrate einerseits, des $CaCO_3$ anderseits im Sinne ihrer theoretischen Anschauungen identische Konfigurationen besitzen. In ähnlicher Weise wird das Verhältnis der rhombischen Sulfate der zweiwertigen Metalle zu den Perchloraten der Alkalien und andere Salze behandelt.

1) Proc. Chem. Soc. **23**. 142; J. Chem. Soc. **91**. 1150 (1907).
2) J. Chem. Soc. **93**. 1528.

Digitized by Google

Um die versch. polymorphen Modifikationen des Eises untersuchen zu können, schlägt Fr. Wallerant[1] ein recht nettes Verfahren ein. Er stellt eine Mischung von Wasser mit einem Stoffe dar, der mit dem Eis isodimorph ist, und zwar ist die stabile Modifikation isomorph mit der labilen des Eises. Läßt man z. B. eine Mischung von Wasser und Äthylalkohol unter dem Mikroskop in dünner Schicht langsam erstarren, so erhält man kleine, isotrope, kubische Kristalle, die stabil sind, wenn ihr H_2O-Gehalt weniger als 55 % beträgt. Bei mehr Wasser erhält man die gewöhnlichen rhomboedrischen Kristalle. Das Wasser kann demnach bei gewöhnlichem Druck in einer kubischen labilen Form auftreten, die wahrscheinlich mit einer der von G. Tammann entdeckten, nur bei höheren Drucken stabilen Form identisch ist. Mit Isopropylalkohol sind die Ergebnisse dieselben. Mit Methylalkohol aber erhält man schwach doppeltbrechende, wahrscheinlich quadratische Kriställchen.

Um Graphit in Diamant umzuwandeln, bringt R. Threlfall[2] denselben auf hohen Druck (100 t) und erhitzt dann mit starken elektrischen Strömen bis zur Schmelztemp. der Magnesia. Ein Erfolg war nicht zu verzeichnen, und wohl auch nicht zu erwarten, da der Graphit sich nach den bisherigen Unterss. unter allen Druckverhältnissen als die stabilste C-Modifikation erwiesen hat. Auch der Hinweis Threlfalls auf erforderliche Kristallisationserreger scheint nach unseren bisherigen Kenntnissen unbegründet zu sein.

Wie O. Mügge[3] zeigt, ist die Zustandsänderung des Quarzes bei 570° durch das Auftreten einer trapezoedrisch-hemiedrischen Form bedingt.

Nach R. Nacken[4] wandelt sich der Kryolith bei ungefähr 570° aus einer regulären in eine monokline Modifikation um.

Gegen die früher[5] besprochene Abhandlung von G. Linck über die heteromorphen Modifikationen der P-As-Gruppe wendet sich A. Stock.[6] Nicht P. Möller, der Schüler Lincks, sondern O. Johannsen, der Schüler A. Stocks, hat zuerst gefunden, daß der Hittorfsche Phosphor nicht, wie man bisher annahm, hexagonal-hemiedrisch kristallisiere, sondern „optisch zweiachsig und höchst wahrscheinlich monoklin ist“. Auch H. Erdmann[7] polemisiert

1) Bull. Soc. franç. Minéral. **31**. 217.
2) Proc. Chem. Soc. **24**. 131.
3) Neues Jahrb. Mineral. Festband **1907**. 181.
4) Centralbl. f. Mineral. **1908**. 38.
5) Jahrb. Elch. **14**. 36 (1907).
6) Berl. Ber. **41**. 250.
7) Ib. **41**. 521.

Digitized by Google

gegen Linck. Hierbei ist folgende Behauptung bemerkenswert: „Wir (H. Erdmann und Rudolf Reppert) haben festgestellt, daß bei dem Übergange des gelben, regulären Arsens As_4 in das gewöhnliche, metallische Arsen As_1 ein wohlcharaktersierter, sehr beständiger Zwischenkörper auftritt, welcher sich in Kristallform und Eigenschaften sowohl von As_4 als auch von As_1 streng unterscheidet und dem man daher wohl die Molekulargröße As_2 beilegen darf. Wir haben ferner festgestellt, daß bei den Umwandlungen $As_4 = 2\,As_2 = 4\,As_1$ eine sehr bemerkenswerte Vol-kontraktion eintritt.“ Über diese Molekulargewichtsbestimmungen fester Stoffe muß hier auf das im vorigen Berichtsjahre[1] zu einer ähnlichen Behauptungen Gesagte verwiesen werden. Auch die Molekülgrößen der drei As-Modifikationen schweben vollständig in der Luft.

Auf die Antwort Lincks[2] sei nur hingewiesen. Sie bringt zur Sache nichts Neues. In Gemeinschaft mit P. Möller bringt derselbe Vf.[3] dann noch einige Mitteilungen über den roten Phosphor, die vorwiegend kristallographischer Natur sind, und parallele Beziehungen zwischen den versch. Modifikationen des P und des As aufzustellen suchen.

Nach Albert Colson[4] löst sich roter P nicht in Terpentinöl und seinen Polymerisationsprodukten auf, so daß farbloser und roter P kein gemeinsames Lsgs-mittel besitzen Für die Umwandlung des farblosen P in den roten unlsl. soll nach demselben Vf.[5] die Konz. oder der osmotische Druck maßgebend sein. Einen Beweis dafür sieht er darin, daß die Umwandlung unter gleichen Bedingungen mit der Temp. ansteigt. Indessen dürfte sich diese Erscheinung weit einfacher durch die Erhöhung der Umwandlungsgschw. mit der Temp. erklären lassen. Auch die Konz. wirkt auf die Umwandlungsgschw. in bekannter Weise erhöhend ein. In Übereinstimmung mit dieser Interpretation der Colsonschen Versuche finden auch E. Cohen und J. Olie[6] ein Ansteigen der Umwandlungsgschw. von farblosem in roten P und ein Gschw-maximum bei 450 bis 500°. Sie betrachten ferner den roten P als eine feste

1) Jahrb. Elch. **14**. 36 (1907); vgl. auch Erdmann und Reppert, Lieb. Ann. **361**. 1.

2) Berl. Ber. **41**. 822.

3) Ib. **41**. 1404.

4) C. r. **145**. 1167.

5) Ib. **146**. 71, 401; Ann. chim. phys. (8) **14**. 554.

6) Chem. Weekblad **5**. 221.

Digitized by Google

Lsg. des farblosen in metallischen Phosphors, wie es vor ihnen bereits R. Schenk[1] getan hat.

Bei einer Nachprüfung der Vorschriften zur Darst. des „kristallisierten Bors" findet H. Biltz[2], daß die schwarzen Kristalle einer Verb. AlB_{12} entsprechen. Sie lassen sich ohne Schwierigkeiten auf aluminothermischem Wege darstellen.

E. Cohen[3] bringt neues Material über die „Zinnpest" und bestimmt die Umwandlungstemp. des weißen Sn in die graue auf dilatometrischem Wege zu angenähert + 18°, während er sie früher zu + 20°, Julius Meyer und P. Engler[4] zu + 18,9° gefunden hatten.

Ernst Cohen hat im Verein mit J. Olie[5] gefunden, daß das sogenannte „amorphe Antimon" und das „amorphe Wismut" Hérards die allbekannten stabilen Sb- und Bi-Modifikationen sind, die durch mehr oder weniger Sb_2O_3, bzw. Bi_2O_3 verunreinigt sind. Als besondere Modifikationen des Antimons und des Wismuts sind diese Zustände also zu streichen.

Die Unterss. E. Cohens und Th. Strengers[6] an den „explosiven Platinmetallen", die man nach bestimmten Darstellungsverfahren gewinnen kann, ergaben, daß die Rückstände, welche man nach der Einwirkung von Salzsäure auf die Zinklegierungen des Rh, Ir und Ru erhält, explosiv sind. Beim Pt ist die Explosivität in hohem Maße von Einflüssen abhängig, die man nicht in der Hand hat. Von Pd und Os ließen sich keine explosiven Rückstände darstellen. Es handelt sich bei diesen Stoffen nicht um allotrope Zustände dieser Metalle. Die Erscheinungen lassen sich besser durch die Annahme erklären, daß die „explosiven Platinmetalle" H_2 und O_2 okkludiert enthalten, die sich explosionsartig vereinigen. Nur beim Ru bleibt die Möglichkeit einer Allotropieerscheinung noch offen.

Die merkwürdigen Zustandsänderungen des geschmolzenen Schwefels[7] erregen noch immer das Interesse der Chemiker. H. R. Kruyt[8] bringt im ersten Teile einer Unters. über die dyna-

1) Jahrb. Elch. **12**. 107 (1905).
2) Berl. Ber. **41**. 2634.
3) Z. physik. Chem. **63**. 625; Chemikerz. **32**. 1041.
4) Jahrb. Elch. **13**. 358 (1906).
5) Z. physik Chem. **61**. 588, 596.
6) Ib. **61**. 698.
7) Jahrb. Elch. **13**. 82 (1906); **14**. 36 (1907).
8) Z. physik. Chem. **64**. 513.

Digitized by Google

mische Allotropie des Schwefels eine recht vollständige kritisch-historische Übersicht über das bisher auf diesem Gebiete Geleistete. Im experimentellen Teile stellt er eine sorgfältige und genaue Schmelzkurve des Schwefels auf. Die Schmelzpunkte liegen nach seinen Bestimmungen bei 119,25 und 112,8°, die zugehörigen natürlichen Schmelzpunkte bei 114,6° und 110,6°. Es wurde ferner die Zus. des gesättigten S-Dampfes zwischen 300° und 375° bestimmt. Dabei ergab sich ein Schnittpunkt der Kurven, welche die Zus. des Dampfes bzw. der Schmelze darstellen, bei 324° und 24,7 % S_μ. Ferner wurde festgestellt, daß die Dampfdruckkurven des Systems $S_\lambda - S_\mu$ entweder ein Maximum oder ein Minimum zeigen. Welches von beiden vorliegt, konnte aber nicht festgestellt werden. Die Kurve dieser Maxima bzw. Minima schneidet die Gleichgewichtskurve.

Nachdem nun wohl sichergestellt ist, daß im flüssigen Zustande zwei Modifikationen koexistieren, hat A. Wigand[1] sich eingehend mit der Statik und Kinetik der Umwandlung dieser Modifikationen beschäftigt, und zwar hat er das Verhalten nur im Dunkeln untersucht. Zur Erklärung der anomalen Vorgänge im flüssigen Schwefel ist eine umkehrbare, isomere Umwandlung $S_{\text{lösl.}} \rightleftarrows S_{\text{unlösl.}}$ anzunehmen[2], die als unvollständige Rk. erster Ordnung im homogenen System verläuft, derart, daß das Gleichgewicht mit steigender Temp. zugunsten des $S_{\text{unlösl.}}$ verschoben wird. Da die Umwandlung ein Vorgang erster Ordnung ist, und $S_{\text{unlösl}} = S_8$ ist, so muß auch $S_{\text{lösl.}} = S_8$ sein. Es tritt also weder Diss. noch Assoziation ein, sondern eine intramol. Umwandlung ohne Änderung der Molekülgröße. Wigand bestimmt dann die Schmelzwärme des monoklinen S von neuem und findet den Wert 10,4 g-cal pro g S. Die Umwandlungswärme des flüssigen lsl. in den flüssigen unlsl. Schwefel wurde aus den Gleichgewichtskonstt. zu 21,1 g-cal pro g S berechnet.

In einer umfangreichen Abhandlung über die Schaumstruktur des Schwefels und über deren Einfluß auf Doppelbrechung, Dichroismus, elektrische Eigenschaften und Kristallbildung entwickelt G. Quincke[3] Anschauungen über die Allotropie des S, die teilweise in einem starken Gegensatze zu den hier in den letzten Jahren dargelegten Ansichten stehen. Die braune, klebrige, fadenziehende Fl., welche geschmolzener S bei Tempp. zwischen 160° und 260° bildet, ist eine flüssige Gallerte mit sichtbaren und

1) Z. physik. Chem. **63**. 273.
2) Jahrb. Elch. **14**. 37 (1907).
3) Ann. Phys. (4) **26**. 625.

Digitized by Google

unsichtbaren Schaumwänden. Die Oberflächenspannung des geschmolzenen S an der Grenze mit Luft beträgt etwa

bei 120° bis 160°	. . . .	6 bis 5,5 mg/mm
25°	. . . . .	12 „
448°	. . . . .	4,5 „

Bei einem eben erstarrenden, besonders schnell gekühlten S fand Vf. 17 mg/mm. Nach Quincke hat S vier allotrope Modifikationen S_γ, S_δ, S_β und S_α, welche etwa bei 448 bis 300°, 300 bis 160°, 160 bis 96°, 96 bis 0° stabil sind. Bei aller Hochachtung vor den eingehenden Unterss. des Vf. kann der Berichterstatter doch nicht verschweigen, daß die Beweisgründe für das Vorhandensein einer Schaumstruktur des geschmolzenen S ihn nicht haben überzeugen können. Auch gegen die Existenz und vor allem gegen die Existenzgebiete der vier allotropen S-Formen, deren erstere drei trotz ihres flüssigen Zustandes durch Umwandlungstempp. getrennt sein sollen, lassen sich erhebliche Einwände machen. Die von Smith, Rothe, Wigand u. a. entwickelten Anschauungen über den Zustand des geschmolzenen S scheinen doch besser begründet zu sein.

Die polymorphen Umwandlungen des Ammoniumnitrats hat U. Behn[1] eingehend erörtert. $NH_4 \cdot NO_3$ tritt in fünf versch. Modifikationen auf, von denen zwei tetragonal und möglicherweise identisch sind. Die eine ist zwischen + 126° und + 83°, die andere unterhalb — 18° beständig. Eine experimentelle Unters. der interessanten Frage nach der Identität führt zu keinem eindeutigen Ergebnis. Weder die dilatometrische, noch die thermische und die kristallographische Methode führt eine Entscheidung herbei.

Einige Beiträge zur Kenntnis polymorpher Stoffe bringt auch J. Weber.[2] Er untersuchte ZnS, HgS und Sb_2S_3, welche durch Temp-erhöhung in eine andere Form mit niederer Symmetrie übergehen.

Aus einigen Schmelzversuchen schließt C. Johns[3], daß die Kieselsäure sich aus einem Magma unterhalb 1300° als Quarz, oberhalb dieser Temp. aber als Tridymit ausscheidet.

Zweistoffsysteme. — Die noch unter dem Einflusse van der Waals' stehende holländische Schule wandelt in erfolgreicher und ergiebiger Weise in den Spuren ihres Altmeisters fort und hat eine

1) Proc. Lond. R. Soc. **80**. A, 444.
2) Z. Krystall. **44**. 212.
3) Ib. **45**. 302.

Digitized by Google

Reihe wertvoller theoretischer und experimenteller Unterss. über das Verhalten binärer Mischungen geliefert. van der Waals selbst bringt in sechs Abhandlungen[1] eine neue Methode zur Ableitung und Klassifikation der versch. Arten seiner ψ-Flächen und deren Falten. Mehrere Beiträge zur Kenntnis dieser ψ-Fläche liefern H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom.[2] Sie untersuchen die Bedingungen für das Sinken und Wiederaufsteigen der Gasphase in der Flüssigkeitsphase bei binären Gemischen.[3] Zwei polemische Veröffentlichungen[4] van Laars zu diesen Themen sollen nur erwähnt werden.

Von großer Wichtigkeit sind auch die experimentellen Unterss. von H. Kamerlingh Onnes und seinen Mitarbeitern über die Isothermen der Gase und ihrer binären Mischungen. Kamerlingh Onnes und C. Braak[5] haben die Isothermen des Wasserstoffs zwischen -104^0 und -217^0, sowie zwischen 0^0 und 100^0 bestimmt. Es sei auf die Ergebnisse hier nur verwiesen.

Die Isothermen des Heliums wurden von Kamerlingh Onnes[6] selbst zwischen $+100^0$ und -217^0, sowie bei -253^0 und -259^0 bestimmt und stehen im Zusammenhange mit den erfolgreichen Versuchen zur Verflüssigung des Heliums.[7] Flüssiges Helium hat die sehr geringe D. 0,15, ist wasserhell, von sehr geringer Kapillarität und siedet bei $4{,}3^0$. Festes Helium konnte noch nicht dargestellt werden. Die van der Waalssche Konst. a ist nach vorläufiger Berechnung $a = 0{,}00005$, während b recht groß ist, nämlich $b = 0{,}0007$. Die kritische Temp. liegt bei $\vartheta_0 = 6^0$, der kritische Druck ist $\pi_0 = 2$ bis 3 Atm.

Auch Travers[8] hat versucht, He zu verflüssigen, hat den Versuch aber nicht ausführen können.

Den vierfachen Punkt eines aus drei Zuständen desselben Körpers, zu welchem ein Salz zugesetzt wird, bestehenden Systems erörtert A. Calegari[9] an der Hand des thermodynamischen Potentials.

---

1) Verslag Kon. Akad. Wetensch. **15**. 686, 823, 847, 915; **16**. 21, 143, 216.
2) Ib. **15**. 514, 655, 754, 851; **16**. 59, 233.
3) Vgl. Jahrb. Elch. **14**. 42 (1907).
4) Verslag Kon. Akad. Wetensch. **15**. 939; **16**. 136.
5) Ib. **16**. 162, 411, 418, 890; C. Braak, Diss. Leiden 1908.
6) Verslag Kon. Akad. Wetensch. **16**. 495, 815.
7) Ib. **16**. 819; **17**. 163.
8) Nature **77**. 606.
9) Nuovo Cimento (5) **16**. 35.

Digitized by Google

A. Smits[1] leitet die p-t-x-Raumfigur für ein System von zwei Komponenten ab, welche im festen oder flüssig-kristallinischen Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind.

Mit der idealen Schmelzkurve der binären Legierungen[2] hat sich D. Mazzotto[3] noch weiter beschäftigt. Die früher unter Zuhilfenahme einiger Korrekturen abgeleitete Gleichung für die Schmelztemp. einer binären Legierung wird, nachdem sie dort an den Zinnamalgamen mit Erfolg geprüft werden konnte, auf eine Reihe anderer binärer Legierungen angewendet. Es wurde in jedem Falle die Korrektur für die Verdünnungswärme $\triangle$ und die Polymerisierung n geprüft. Bei den Legierungen Pb in Sn, Pb in Bi genügt die $\triangle$-Korrektur, bei Bi in Sn die n-Korrektur, um die experimentelle und die ideale Schmelzkurve in Übereinstimmung zu bringen. Meistens sind aber beide Korrekturen erforderlich. Bei der Lsg. von Sn in Bi fallen übrigens beide Kurven schon ohne Korrektur zusammen. Besonders hohe Werte nimmt der Polymerisierungsgrad n bei den Lsgg. von Sn in Pb ($n = 3{,}8$), von Bi in Pb ($n = 2{,}2$) und von Hg in Pb ($n = 1{,}9$) an. Wenn in den Legierungen feste Lsgg. oder chem. Verbb. auftreten, so können die Korrekturen natürlich keine Übereinstimmung der idealen mit der experimentellen Schmelzkurve herbeiführen, wie dies z. B. bei der Legierung Pb-Hg der Fall ist, in welcher die Verb. Hg_2Pb auftritt.

Eine theoretische Abhandlung über die Schmelz- und Erstarrungskurven binärer Systeme, die eine in den Jahren 1903 bis 1904 erschienene Reihe von Abhandlungen umfaßt, bringt J. J. van Laar.[4] Er behandelt sehr ausführlich die Systeme, deren feste Phase ein Gemisch, d. h. eine amorphe feste Lsg. oder Mischkristalle, der beiden Komponenten ist.

Um die Abhängigkeit des Wärmeinhaltes binärer Mischungen von ihrer Konz. und Temp. anschaulich darzustellen, zeichnet G. Tammann[5] zuerst das Zustandsdiagramm auf der Konz.-Temp.-Ebene auf und errichtet dann auf dieser Ebene Senkrechte, deren Längen dem Wärmeinhalte der Masseneinheit bei konstantem Druck proportional sind. Legt man dann durch die Endpunkte dieser Senkrechten Flächen, so schneiden sich diese Flächen des Wärme-

1) Verslag Kon. Akad. Wetensch. **17**. 116.
2) Jahrb. Elch. **14**. 44 (1907).
3) Nuovo Cimento (5) **15**. 401.
4) Z. physik. Chem. **63**. 216; **64**. 257.
5) Ib. **63** 129.

Digitized by Google

inhaltes der flüssigen Mischungen, der Gemenge von Flüssigkeit mit einer Kristallart, der Gemenge von einer Flüssigkeit mit zwei Kristallarten und die Flächen vollständig kristallisierter Konglomerate in räumlichen Kurven, deren Projektionen auf die Konz.-Temp.-Ebene die Gleichgewichtslinien auf dieser Ebene sind. Ein Schnitt, senkrecht zur Konz-achse, gibt die Abhängigkeit des Wärmeinhalts von der Temp. für eine Mischung bestimmter Konz. Tammann bringt mehrere photographische Aufnahmen derartiger Gipsmodelle, die bei der Erläuterung der thermischen Analyse wohl vorteilhafte Anwendung finden können.

R. Ruer hatte früher[1] ausgeführt, daß eine zu einer homogenen Fl. geschmolzene Verb. AB im Gleichgewichtszustande diss. sein muß, wenn sie in diesem Zustande ihre Bestandteile A und B zu lösen vermag. In der Literatur begegnet man häufig Darlegungen, welche mit dieser Auffassung im Widerspruch stehen. So nimmt z. B. R. Kremann[2] die Möglichkeit vollkommen undiss. schmelzender Verbb. an. Nun zeigt R. Ruer[3], daß die Annahme von im Schmelzflusse nicht diss. Verbb. zu thermodynamischen Widersprüchen führt. Denn die maximale Arbeit, die sich bei der isothermen und reversiblen Vereinigung von A und B zu der im Gleichgewichtszustand völlig undiss. Verb. AB gewinnen lassen würde, müßte unendlich groß sein. Es würde also, wenn man im Besitze zweier derartiger Stoffe wäre, möglich sein, mittels eines endlichen Systems bei konstanter Temp. eine unendliche Menge Arbeit zu leisten. Wenn aber die Verb. entstanden ist, so würde es einer unendlich großen Menge Arbeit bedürfen, um diese Verb. wieder in ihre Bestandteile zu zerlegen. Das ist aber äußerst unwahrscheinlich, und so muß man annehmen, daß jede derartige Verb. im Gleichgewichte mehr oder weniger diss. ist. Die Verb. AB würde also das Verhalten eines Elementes zeigen und sich unter keinen Umständen in zwei einfache Stoffe zerlegen lassen. Auf Grund thermodynamischer Überlegungen kommt Ruer ferner noch zu dem Schluß, daß das Gesetz der konstanten Proportionen zu seiner Gültigkeit nicht der Annahme gänzlich undiss. Verbb. bedarf.

Während das Stabilitätsgebiet eines höheren Hydrates meistens tiefer liegt als das des wasserärmeren, ergibt sich aus Bestimmungen von J. Koppel, daß die Lsl-kurve des Cersulfats-Ennea-

1) Z. physik. Chem. **59**. 1; Jahrb. Elch. **14**. 44 (1907).
2) Phys.-chem. Centr. **5**. 135.
3) Z. physik. Chem. **64**. 357.

Digitized by Google

hydrates $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$ bei etwa 33° oberhalb der des Oktohydrates $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$ liegt; ferner daß das Pentahydrat bei etwa 100° eine größere Lsl. zeigt als das Tetrahydrat. J. N. Brönsted[1] weist darauf hin, daß hier die ungewöhnliche Erscheinung eines durch Temp-erniedrigung veranlaßten Schmelzvorganges vorliegt, der dann notwendig auch von einer Wärmeentw. begleitet sein muß. Es wird vorgeschlagen, derartige Umwandlungspunkte als inverse Schmelzpunkte zu bezeichnen. Die Lsl-kurven der Cerosulfate sind nun auch in anderer Hinsicht merkwürdig, indem sie für sämtliche oben genannten Hydrate mit steigender Temp. zu niedrigeren Werten verlaufen. Es scheint, als wenn diese Erscheinung notwendig mit den inversen Schmelzpunkten verknüpft ist, und Brönsted beweist diesen Zusammenhang auch durch Betrachtungen über die Umwandlungsaffinität der versch. Hydrate. Es ist schließlich wahrscheinlich, daß der inverse Schmelzpunkt zugleich auch ein unterer Schmelzpunkt ist, wo der untere Schmelzpunkt thermodynamisch als der Punkt definiert ist, in dem die unter Wärmeentw. sich abspielende Rk. von einer Vergrößerung der spez. Wärme begleitet ist.

Die Schmelzkurven der Systeme Bi-Cl und Bi-Br wurden von B. G. Egginк[2] untersucht. Der experimentellen Unters. schickt er eine sehr eingehende theoretische Betrachtung voraus. Er leitet mit Hilfe von graphischen Potentialdarstt. die graphisch möglichen T-X-Figuren für den Fall ab, daß sich die flüssige Phase über ein bestimmtes Konz-gebiet erstreckt. Es wird der Fall betrachtet, daß sich dabei nur die Komponenten abscheiden, oder nur eine Verb. A_mB_n, oder daß sich eine lückenlose oder eine diskontinuierliche Reihe von Mischkristallen bildet. Aus der Bestimmung der Schmelzkurve von $BiCl_3$-Bi und von $BiBr_3$-Bi ergibt sich, daß die Verbb. BiCl und BiBr existieren, die bei 320° bzw. 287° zu zwei Schichten schmelzen, und daß sich unter diesen Umständen keine Verbb. $BiCl_2$, $BiBr_2$ und Bi_3Cl_8 bilden. Die Schmelzkurve $BiCl_3$-Cl lehrt ferner, daß eine endotherme Verb. $BiCl_4$ besteht, die im geschmolzenen Zustande sehr wenig diss. ist. Zum Schluß polemisiert der Vf. gegen W. Herz und Guttmann[3], die aus ihren Schmelzkurven auf die Existenz von $BiCl_2$ und $BiBr_2$ geschlossen hatten.

---

1) Z. physik. Chem. **64**. 374.

2) Ib. **64**. 449.

3) Jahrb. Elch. **14**. 59 (1907).

Digitized by Google

Einen Überblick über die Ergebnisse der Unterss. an binären Metallegierungen gibt L. Revillon.[1] Er bespricht die mikrographischen Verfahren und vor allem die thermische Analyse, die er an der Hand der Phasenlehre erläutert.

Über den Wert der „Rückstandsanalyse" zur Feststellung der Formeln von Metallverbb. haben W. Guertler[2] und E. Rudolfi[3] diskutiert. Rudolfi betrachtet die „Rückstandsanalyse" mit Recht nur als Hilfsmethode, die der einzigen selbständigen Methode, der thermischen Analyse, weit nachsteht.

In einer größeren Veröffentlichung faßt G. Tammann[4] die in dem Göttinger Institut für physik. Chemie entstandenen metallographischen Arbeiten übersichtlich zusammen. Im Berichtsjahre sind die Mitteilungen 58 bis 68 erschienen.

R. Sahmen[5] behandelt die Legierungen des Cu mit Co, Fe, Mn und Mg. Im geschmolzenen Zustande sind alle vier Metallpaare in allen Verhältnissen mischbar. Die Cu-Co-Schmelzen liefern Mischkristalle mit einer Mischungslücke von 10 bis 95,5 Gewichtsproz. Cu. Bei den Cu-Fe-Schmelzen beträgt diese Lücke für die Mischkristalle 3,5 bis 97,25 %. Es wurden ferner die Tempp. der magnetischen Umwandlung der Co-Cu- und der Cu-Fe-Legierungen, sowie die Umwandlungstempp. der Cu-Fe-Legierungen bestimmt. Mn und Cu bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen mit einem Schmelzpunktsmaximum bei 866° und 65 % Cu. Mg und Cu bilden die Verbb. Cu_2Mg mit dem Schmelzpunkt 797° und $CuMg_2$ mit dem Schmelzpunkt 570°.

G. Voß[6] faßt seine Ergebnisse über die Legierungen des Ni mit Sn, Pb, Tl, Bi, Cr, Mg, Zn und Cd übersichtlich in eine Tabelle auf S. 60 zusammen.

L. Doński[7] findet bei einer Unters. der Legierungen des Ca, daß dieses sich durch seine große Verb-fähigkeit auszeichnet. Es bildet folgende Verbb.:

$CaZn_{10}$	$CaCd_3$	$CaAl_3$	$CaTl_3$	$CaPb_3$	$CaSn_3$
$CaZn_4$	CaCd		CaTl (?)		
Ca_2Zn_3	Ca_3Cd_2 (?)				
CaZn (?)					
Ca_4Zn					

1) Rev. des sc. **11**. 93, 124.
2) Metallurgie **5**. 184. 3) Ib. **5**. 257.
4) Z. f. Elektroch. **14**. 789.
5) Z. anorg. Chem. **57**. 1.
6) Ib. **57**. 34. 7) Ib. **57**. 113.

Digitized by Google

Legierungen	Mischbarkeit im flüssigen Zustande	Mischbarkeit im festen Zustande	Verbindungen
Ni-Sn	Lücke zwischen 26 –45 % Ni, 3,5–18 % Ni	von 100—85 % Ni	Ni_3Sn_2, Ni_3Sn Ni_4Sn
Ni-Pb	Lücke zwischen 16—72 % Ni	von 100—98 % Ni	keine
Ni-Tl	Lücke zwischen 0—90 % Ni	von 100—97 % Ni	keine
Ni-Bi	vollständig	von 100—99,5 % Ni	NiBi, $NiBi_3$
Ni-Cr	„	von 100—42,5 % Ni von 42—0 % Ni	keine
Ni-Mg	„	keine	Ni_2Mg, $NiMg_2$
Ni-Zn	vollständig bis zu 27 % Ni	von 14,5—23 % Ni	$NiZn_3$
Ni-Cd	vollständig bis zu 15 % Cd	keine bis zu 15 % Cd	$NiCd_4$

A. G. C. Gwyer[1] hat das Al mit mehreren anderen Metallen legiert. Die Hauptergebnisse sind folgende:

Al-Cu	vollständig	Mischkristalle von 0—4 % Cu	$CuAl_2$
		71—88,5 % Cu	CuAl
		91,5—100 % Cu	Cu_3Al
Al-Fe	„	Mischkristalle von 40—48 % Fe	$FeAl_3$
		66—100 % Fe	
Al-Ni	„	Mischkristalle von 68,4—81 % Ni	$NiAl_3$
			$NiAl_2$
		87,5—100 % Ni	NiAl
Al—Co	„	Mischkristalle von 68,5—80 % Co	Co_3Al_{13} Co_2Al_5
		90,5—100 % Co	CoAl
Al-Pb	Mischungslücke von 0—100 % Pb	—	—
Al-Cd	Mischungslücke von 0—100 % Cd	—	—

Auch die Bildung einer Verb. mit Sb ist höchst wahrscheinlich. Die Verbb. $CaZn_{10}$, CaTl, $CaPb_3$ und $CaSn_3$ schmelzen unzersetzt zu einer Schmelze von der Zus. der Verb. Die Verbb. $CaZn_4$, CaZn, Ca_4Zn, Ca_3Cd_2 und $CaTl_3$ zerfallen beim Erhitzen in eine andere Kristallart und in Schmelze. Die Verbb. CaCd und $CaAl_3$ bilden sich aus zwei Fll., die beim Schmelzpunkt der Verb. miteinander gesättigt sind.

1) Z. anorg. Chem. **57**. 113.

Digitized by Google

R. Vogel und G. Tammann[1] haben die Fe-V-Legierungen untersucht und gefunden, daß die beiden Metalle sowohl im festen als auch im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind.

Nach W. Fränkel[2] bilden Al und Si miteinander keine Verb., mischen sich aber im flüssigen Zustande in jedem Verhältnisse. Ob in dem auskristallisierenden Si sich etwas Al findet, ist fraglich.

W. v. Lepkowski[3] beschäftigt sich mit dem Einfluß der Abkühlungsgschw. auf die Zus. gesättigter Mischkristalle. Diese Frage ist auch technisch von Wichtigkeit, da man z. B. den Hartguß unter Benutzung gut leitenden Formmaterials herstellt. Es tritt dabei eine Unterkühlung ein, und an dem gut leitenden Material kristallisiert der Guß in Form von weißem Gußeisen, welches aus unter sich homogenen Mischkristallen mit einem C-Gehalte besteht, der von dem der Schmelze nicht versch. ist. An Stellen, wo die Wärmeleitung geringer ist, tritt eutektische Kristallisation unter Bildung von grauem Gußeisen ein. Es ist also bei dem Fe-C-System möglich, durch Vergrößerung der Kristallisationsgschw. übersättigte Mischkristalle hervorzurufen. Lepkowski findet, daß Bi bei der schnellen Kristallisation aus Sn-haltigen Schmelzen leicht übersättigte Mischkristalle gibt, während dies bei der schnellen Kristallisation von Cu und Ag aus Cu- und Ag-haltigen Schmelzen nicht stattfindet. Die lineare Kristallisationsgschw. des Cu und des Ag scheint nur gering zu sein, wie aus dem Umstande zu schließen ist, daß mit steigender Abkühlungsgschw. die Korngröße der einzelnen Polyeder, in deren Mitte man die Kristallisationszentra zu denken hat, schnell abnimmt und ihre Anzahl schnell ansteigt. Bei den Sn-haltigen Bi-Legierungen nimmt mit steigender Abkühlungsgschw. die Größe der Polyeder ebenfalls, wenn auch viel langsamer, ab. Wenn die Zahl der Kristallisationszentren in der Voleinheit bei Bi und Cu bzw. Ag in derselben Weise von der Temp. abhängt, so würde die lineare Kristallisationsgschw. des Bi sehr erheblich größer sein, als die des Cu bzw. Ag, und hierin könnte dann die Ursache der versch. Befähigung der beiden Metalle, übersättigte Mischristalle zu bilden, gesehen werden.

K. Lewkonja[4] hat Co mit versch. Metallen legiert. Co und Sn sind flüssig in allen Verhältnissen mischbar. Im festen Zustande löst Co nur etwa 3,5 % Sn und bildet außerdem die Verbb.

1) Z. anorg. Chem. 58. 73.
2) Ib. 58. 154.
3) Ib. 59. 285.
4) Ib. 59. 293.

Digitized by Google

Co_2Sn und CoSn. Co und Sb mischen sich im flüssigen Zustande ebenfalls vollständig. Im festen Zustande vermag Co 12,5 % Sb zu lösen. Es treten die Verbb. CoSb und $CoSb_2$ auf. Co und Pb haben im flüssigen Zustande eine Mischungslücke von 3 bis 99% Co. Sie bilden weder Verbb. noch Mischkristalle. Ebenso liegen die Verhältnisse beim System Co-Bi, wo die Mischungslücke zwischen 6 und 93 % Co liegt. Co und Tl lösen sich fest und flüssig nur sehr gering. Verbb. treten nicht auf. Co und Zn bilden zwischen 0,5 und 18,5 % Co Mischkristalle. Die Existenz der Verb. $CoZn_4$ ist wahrscheinlich. Co und Cr mischen sich fest und flüssig in allen Verhältnissen. Co und Si mischen sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen, im festen nur zwischen 0 und 7,5 und zwischen 91 und 100 % Si. Es treten fünf Verbb. auf: Co_2Si, CoSi, $CoSi_2$, $CoSi_3$ und Co_3Si_2.

G. Hindrichs[1] hat eine größere Anzahl von Chrom- und Manganlegierungen untersucht. Die Hauptergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten:

Legierung	Mischungslücke im flüssigen Zustande	Mischungslücke im festen Zustande	Verbindungen
Sn-Cr	0—87 % Cr	0— 95 % Cr	keine
Pb-Cr	10—75 % Cr	0—100 % Cr	„
Cu-Cr	2—98 % Cr (?)	0—100 % Cr	„
Ag-Cr	0—92 % Cr	0—100 % Cr	„
Al-Cr	0—36 % Cr	0— 85 % Cr	$AlCr_3$ (?)
Al-Mn	14—42 % Mn	0— 62 % Mn	Al_3Mn (?), $AlMn_3$ (?)
Ag-Mn	<2—87 % Mn	0—100 % Mn	keine

G. Arrivaut[2] berichtet über Si-Ag-Legierungen. Ag und Si sind im flüssigen Zustande unbegrenzt mischbar und bilden keine Verbb. miteinander. Im festen Zustande bilden sich zwischen 90 und 100 % Si Mischkristalle, die bei 90 % Si gesättigt sind.

Während Fe und Ni miteinander im technischen Nickeleisen eine vollständige, lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden, zeigt das meteorische Nickeleisen eine eigentümliche Struktur. Es besteht hauptsächlich aus nickelärmeren Balken, Kamazit, der sich von dem technischen Nickeleisen derselben Zus. kristallographisch unterscheidet. Die Kamazitbalken sind von nickelreicheren Blechen, dem Taenit, umgeben. Zwischen Kamazit und Taenit findet sich häufig noch der Plessit, eine Grundmasse von Kamazit, in dem der Taenit mehr oder weniger regelmäßig verteilt ist. Mit diesen

1) Z. anorg. Chem. **59**. 414.
2) Ib. **60**. 436.

Digitized by Google

Verschiedenheiten zwischen technischem und meteorischem Nickeleisen haben sich W. Fränkel und G. Tammann[1] beschäftigt. Eine Synthese des meteorischen Eisens ist auch ihnen nicht gelungen. Hingegen lehren ihre Versuche, daß meteorisches Nickeleisen sich in das technische im Zustandsfelde des technischen γ-Nickeleisens umwandelt, und daß die Umwandlung um so schneller vor sich geht, je höher die Temp. ist, der das Meteoreisen ausgesetzt wird. Im γ-Felde ist also das technische Nickeleisen stabiler als das meteorische. Für das α-Feld gilt dies auch sehr wahrscheinlich. Die Annahme von Osmond und Roozeboom, daß technisches Ni-Eisen in meteorisches überzugehen sucht, ist also unwahrscheinlich.

In Fortsetzung seiner früheren Arbeiten[2] über die Legierungen des Pb und Sn hat O. Sackur mit H. Pick[3] die Cu-Sn-Legierungen nach dem früher beschriebenen Verfahren untersucht. Lsgg. von Salzsäure versch. Konz. wurden mit überschüssigem festen $PbCl_2$ und den fein geraspelten Legierungen im Thermostaten bei 25° geschüttelt und auf das Auftreten des Gleichgewichtes hin untersucht. Es ergab sich, daß die Legierungen mit einem Gehalte von 0 bis 56 % Cu freies Sn enthalten, da sie Pb aus $PbCl_2$-Lsgg. bis zu demselben Gleichgewicht auszufällen vermögen wie reines Sn. Legierungen mit 57 bis 60 % Cu fällen Pb aus $PbCl_2$ nicht aus, und ebensowenig Cu aus den mit CuJ gesättigten Lsgg. Dagegen sind sie imstande, Cu aus den Lsgg. des Bromürs und Jodürs auszufällen. Legierungen von 60 und mehr Prozent Cu fällen das Cu auch nicht aus dem Bromür und Jodür, dagegen aus dem Chlorid und Sulfat. Cu und Sn bilden daher zwei Verbb. miteinander, deren Potentiale um etwa 0,2 und 0,45 V. edler sind als das des Sn. Die Formel der Cu-reicheren Verb. ist wahrscheinlich Cu_3Sn, die der anderen aber Cu_5Sn_2 oder Cu_2Sn.

Ebenso wie K. Lewkonja finden auch S. F. Zemczuzny und S. W. Belynsky[4], daß Co und Sn zwei Verbb. CoSn und Co_2Sn liefern. Die erste Verb. ist unmagnetisch. Sowohl Co_2Sn als auch CoSn zeichnen sich durch große Härte aus.

Das bereits von Heycock und Neville eingehend untersuchte System Cu-Sn wird nochmals, aber hauptsächlich vom mikrographischen Standpunkte aus, von F. Giolitti und G. Tavanti[5]

1) Z. anorg. Chem. **60**. 416.
2) Jahrb. Elch. **11**. 128, 358 (1904).
3) Z. angew. Chem. **58**. 46.
4) Z. anorg Chem. **59**. 364.
5) Gaz. chim. **38**. II. 209.

Digitized by Google

untersucht. Das auf diese Weise erhaltene Zustandsdiagramm unterscheidet sich in nur unwesentlichen Punkten von demjenigen Heycock-Nevilles. Man kann das Gesamtdiagramm in zwei einfachere zerlegen: Cu-Cu_3Sn und Cu_3Sn-Sn.

Die Legierungen des Pt mit Sn hat N. Podkopajew[1] auf thermoanalytischem Wege mit Hilfe des selbstregistrierenden Pyrometers von Kurnakow und auf mikrographischem Wege untersucht. Ebenso wie Dörinckel[2] findet er die Verbb. Sn_4Pt, Sn_3Pt_2, $SnPt$ und $SnPt_2$. Bildung von Mischkristallen wurde nicht beobachtet.

Aus einer Unters. von L. Hackspill[3] über die Legierungen von Pt und Tl läßt sich die Existenz einer Verb. PtTl nicht mit Sicherheit entnehmen.

Die Legierungen zwischen Sn und Pb, im besonderen das Eutektikum, haben W. Rosenhain und P. A. Tucker[4] von neuem untersucht. Sie finden, daß sich Sn bis zu 16 % im Pb unter Bildung von β-Mischkristallen auflöst. Das Eutektikum aus Sn und β-Mischkristallen enthält 63 % Sn und erstarrt bei 177°. Der gesättigte β-Mischkristall zerfällt bei 159° nach β-Mischkristall $=\alpha$-Mischkristall $+$ Sn. Die Sn-ärmeren Mischkristalle zerfallen bei tieferen Tempp. ebenfalls, so z. B. die Legierung mit 8 % Sn bei 72°. Die Umwandlung kann auch ausbleiben, so daß die β-Modifikation dann bei tieferen Tempp. metastabil ist.

K. Friedrich und A. Leroux[5] haben das Zustandsdiagramm des Systems Cu-Ag thermisch aufgenommen. Verbb. der beiden Metalle wurden nicht beobachtet, wohl aber eine feste Lsg. von Cu in Ag mit einem Höchstgehalt von 6 % Cu, während Osmond mikrographisch Mischkristalle mit nur 1 % Cu gefunden hatte. Die eutektische Temp. ist 778°. Auch bei dem System Cu-Pb konnten keine Verbb. nachgewiesen werden. Die beiden Komponenten mischen sich, wie bereits Ramsay fand, im flüssigen Zustande nur in beschränktem Maße.

Mit dem Schmelzdiagramm des Systems Ni-S hat sich K. Bornemann[6] beschäftigt. Die Verb. NiS konnte durch Zusammenschmelzen der Komponenten nicht erhalten werden, wie bereits Hesse gefunden hatte. Sie ist nur bei tieferen Tempp. beständig und gibt

1) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 249.
2) Jahrb. Elch. **14**. 53 (1907).
3) C. r. **146**. 820.
4) Proc. Lond. R. Soc. **A. 81**. 331.
5) Metallurgie **4**. 293.
6) Ib. **5**. 13.

Digitized by Google

bei höheren Tempp. S ab. Das Diagramm konnte wegen der beträchtlichen S-Tensionen nur bis 31 % S aufgestellt werden. Es existiert eine, auch im flüssigen Zustande beständige Verb. Ni_3S_2 vom Schmelzpunkt 787°. Bei tieferen Tempp. scheint neben den Verbb. NiS, Ni_3S_4, NiS_2 auch eine Verb. Ni_6S_5 aufzutreten, deren S-Tension im geschmolzenen Zustande allerdings größer als 1 Atm. ist. Wenn man von den reinen Komponenten Ni und Ni_3S_2 absieht, so scheiden sich aus den Schmelzen nur Mischkristalle aus. Die angebliche Verb. Ni_2S entspricht zufälligerweise dem Eutektikum zwischen den gesättigten Mischkristallen von Ni in Ni_3S_2 und von Ni_3S_2 in Ni vom Schmelzpunkt 644°.

Ähnliche Schwierigkeiten wie Bornemann fand auch K. Friedrich[1] bei der Unters. der Schmelzen von Schwefelmetallen mit Schwefel, die wohl zum größten Teil in der Flüchtigkeit des Schwefels sowie in den bei höheren Tempp. merklichen S-Tensionen der Sulfide begründet sind. Es ergab sich der Schmelzpunkt des PbS zu 1120°, des Ag_2S zu 812°, des Cu_2S zu 1135°, des FeS zu 1171°, sämtlich mit einer Genauigkeitsgrenze von $\pm$ 10°. Bei den Gemischen dieser Sulfide mit S fand die Erstarrung stets, auch bei der den reinen Sulfiden entsprechenden Zus., innerhalb eines Intervalles statt. Dieses Verhalten spricht dagegen, daß man es in den Schmelzen mit den Verbb. PbS, Cu_2S, Ag_2S und FeS zu tun hat. Dieser Schluß wird auch dadurch bestätigt, daß ein Zusatz von S zu den Sulfiden die Erstarrungstemp. nicht herabdrückt, sondern erhöht. Nur beim Cu_2S sinkt die Erstarrungstemp. durch S-Zusatz. Bei den Abkühlungstempp. konnte außer dem Knick, der der Erstarrung entspricht, auch noch eine zweite Unstetigkeit beobachtet werden, selbst bei nahezu reinem Cu_2S und Ag_2S. Friedrich selbst hält daran fest, daß man es bei den Sulfiden mit chem. Verbb. zu tun habe, und weist auf die Wärmeleitfähigkeit dieser und anderer Stoffe hin, der man in der Metallographie eine größere Beachtung schenken müsse.

Das hier beobachtete thermische Verhalten der Sulfide ist allerdings recht merkwürdig und lädt zu erneuter Unters. mit besonderer Berücksichtigung der S-Tensionen ein.

K. Friedrich[2] hat sich dann mit der Erstarrung von solchen Schmelzen beschäftigt, die aus zwei Sulfiden versch. Metalle aufgebaut sind. Aus dem Diagramm des Systems PbS-FeS (Bleiglanz-

1) Metallurgie **5**. 23.
2) Ib. **4**. 479.

Digitized by Google

Magnetkies) ergibt sich, daß keine Verb. auftritt. Das Eutektikum schmilzt bei 863° und besteht aus 70 % Bleiglanz und 30 % Magnetkies. Auch bei dem System PbS-Ag_2S tritt kein Maximum in der Erstarrungskurve auf. Das Eutektikum liegt mit 77 % Ag_2S bei 630°. Bei 175° wurde ein Haltepunkt beobachtet, der der bekannten Umwandlung des Ag_2S bei dieser Temp. entsprechen dürfte.

Ag_2S und Cu_2S[1] scheinen eine vollständige Reihe von Mischkristallen miteinander zu bilden. Das Minimum der Erstarrungskurve liegt mit 70 % Ag_2S bei 677°. Ein der Umwandlung des Ag_2S bei 175° entsprechender Haltepunkt trat nicht auf. PbS und Cu_2S bilden keine Verbb. Das Eutektikum liegt bei 540° mit ungefähr 51 % Cu_2S.

In einer anderen Arbeit untersucht K. Friedrich[2] den Einfluß der Zinkblende auf den „Stein", der dadurch strengflüssiger wird. Es werden die Systeme PbS-ZnS, Cu_2S-ZnS, Ag_2S-ZnS und FeS-ZnS sowohl optisch wie auch thermoanalytisch bearbeitet. Ebenso wie bei den reinen Sulfiden wurden auch hier in den Abkühlungskurven außer den Erstarrungsknicken noch zweite Unstetigkeiten gefunden, die besonders deutlich im System FeS-ZnS auftraten. Aus den Schmelzen der Zinkblende mit PbS, Ag_2S und FeS kristallisieren keine Verbb. aus. Die Eutektika liegen bei den Schmelzen mit 6, 3 und 5 % ZnS. Die eutektischen Tempp. liegen, diesem geringen ZnS-Gehalt entsprechend, nur 70°, 30° und 10 bis 20° unterhalb des Schmelzpunktes des betreffenden Sulfides. Die Frage, ob FeS und ZnS miteinander feste Lsgg. bilden, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden. Der Schmelzpunkt des reinen ZnS, der bisher experimentell nicht bestimmt werden konnte, wurde aus den Schmelzdiagrammen zu 1625°, 1690°, 1670° und 1680° extrapoliert. Aus einer Betrachtung der Diagramme ergibt sich, daß ein geringer ZnS-Gehalt die Erstarrungstemp. des Steines herabsetzt und daher günstig wirkt. Ein größerer Zinkblendegehalt macht den Stein aber strengflüssiger, da hier die Erstarrungskurve steil aufwärts steigt.

In ganz ähnlicher Weise hat sich K. Bornemann[3] mit der Zus. des „Nickelsteins" beschäftigt. Von den versch. Nickelsulfiden existiert im geschmolzenen Zustande nur die Verb. Ni_3S_2, so daß vom Vf. das Schmelzdiagramm des Systems Ni_3S_2-FeS aufgenommen wurde. Es wurde die Existenz einer Verb. $Ni_3S_2 \cdot 2FeS$ vom

1) Metallurgie **4**. 671.
2) Ib. **5**. 114.
3) Ib. **5**. 61.

Digitized by Google

Schmelzpunkte 840° festgestellt, die mit Ni_3S_2 eine vollständige Reihe von Mischkristallen bildet. Im geschmolzenen Zustande ist diese Verb. in ihre beiden Komponenten weitgehend zerfallen. Im festen Zustande erleiden die erstarrten Schmelzen komplizierte Umwandlungen, die noch nicht vollständig aufgeklärt werden konnten.

Da in der Literatur die Existenz einer Verb. Ni_2S behauptet wird, die indessen bei höheren Tempp. zerfällt, möglicherweise aber in Verb. mit FeS existenzfähig sein kann, so wurde auch das Schmelzdiagramm zwischen FeS und einem Schwefelnickel von der Zus. 2 Ni + S aufgenommen. Das Erstarrungsdiagramm deutet auf die Existenz einer Verb. $Ni_2S \cdot 2FeS$ vom Schmelzpunkte 886° hin, die indessen nur bei höheren Tempp. beständig ist. Bei 575° findet eine Umwandlung $2Ni_2S \cdot 2FeS \rightleftarrows 2Ni_2S \cdot 3FeS + FeS$ statt. Bei noch tieferer, noch nicht genau bestimmter Temp. bildet sich dann weiter die Verb. $Ni_2S \cdot 4FeS$. Die hier konstatierten Verbb. sind bislang in natürlichem Vorkommen nicht beobachtet worden. Bezüglich der Nickelsteine folgt, daß die Angaben in der metallurgischen Literatur, nach denen in den Steinen Ni immer als NiS, nie als Ni_2S vorkommt, falsch sind. Ni kommt in ihnen nie als NiS vor; dagegen in den FeS-freien oder -armen Steinen als Ni_3S_2 neben eventuell ausgeschiedenem, freiem Ni. In den FeS-reichen Steinen liegt es ebenfalls als Ni_3S_2 (verbunden mit FeS) vor, solange der S-Gehalt ausreicht (ein höherer S-Gehalt ist nicht möglich). Reicht der S-Gehalt nicht aus, so existiert auch Ni_2S (ebenfalls an FeS gebunden).

Das Schmelzdiagramm des Systems Pt-As zeigt nach K. Friedrich und A. Leroux[1] kein Maximum, also keine Verb. auf. Der eutektische Punkt konnte nicht direkt bestimmt werden, da die thermische Methode bei den Schmelzen von 6 bis 18 % As versagte. Da die Zeiten der eutektischen Kristallisation bei 13 % As ihr Maximum erreichen, dürfte dies auch die Zus. des Eutektikums sein. Die eutektische Temp. ist ungefähr 597°. Die eutektische Gerade reicht von 100 % Pt bis 35 % As, welcher Gehalt der Verb. Pt_2As_3 annähernd entspricht. In derselben Arbeit macht Friedrich es wahrscheinlich, daß Bi und As sich im geschmolzenen Zustande nicht merklich miteinander mischen, sondern Schichten bilden.

K. Friedrich hat ferner[2] das Schmelzdiagramm der Co-S-Legierungen aufzustellen gesucht. Die S-reichste Legierung, die

1) Metallurgie 5. 148.
2) Ib. 5. 212.

Digitized by Google

er darstellen konnte und die er dann mit Co versetzte, enthielt durchschnittlich 33,63 % S. Es wurden innerhalb dieses Gebietes vier Kristallarten beobachtet. Geht man vom reinen Co aus, so scheidet sich aus den Schmelzen zuerst reines oder fast reines Co aus. Bei 73,4 % Co und 879° liegt ein eutektischer Punkt, dessen Zus. zufällig der Formel Co_3S_2 entspricht. Vom eutektischen Punkte an aufwärts scheidet sich dann eine feste Lsg. von Co_4S_3 mit Co ab, die im gesättigten Zustande ungefähr 72,3 % Co enthält. Die dritte beobachtete Kristallart ist wahrscheinlich CoS, die vierte Co_5S_4 oder Co_6S_5. Bemerkenswert ist, daß alle Co-reicheren Legierungen bis zu 68,69 % Co magnetisch sind.

K. Friedrich hat ferner[1] das Schmelzdiagramm der Co-As-Legierungen von 0 bis 53,5 % As aufgenommen. Das System ist ein recht kompliziertes, da neben den Verbb. Co_5As_2, Co_3As_2 und Co_2As noch Mischkristalle mit den versch. Modifikationen dieser Verbb. auftreten. Es treten, wenn man vom reinen Co mit dem Schmelzpunkt 1494° (Ni mit 1451°) ausgeht, zuerst Mischkristalle von Co mit As bis zu einem Maximalgehalte von 1 % As auf. Diese Mischkristalle bilden dann mit der β-Modifikation des Co_5As_2 ein Eutektikum von 30 % As bei 916°. Die β-Modifikation des Co_5As_2 wandelt sich bei 828° in die α-Modifikation um, die dann bei tieferer Temp. zerfällt in Co_2As. Die Absch. und Bildung von β-Co_3As_2, β-Co_2As und β-Co_5As_2 beginnt bei 1014°, 959° und 926°. Ob sich in den arsenreichsten Mischungen noch die Verb. CoAs bildet, konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Mit den Antimonverbb. des Eisens und des Kadmiums haben sich N. S. Kurnakow und N. S. Konstantinow[2] beschäftigt. Sie entnehmen dem Erstarrungsdiagramm die Existenz der Verbb. Fe_3Sb_2 und $FeSb_2$ und einiger fester Lsgg. Beim Kadmium bilden sich die Verbb. CdSb und Cd_3Sb_2.

Die Verbb. zwischen Ni und P sind von N. Konstantinow[3] thermisch untersucht worden. Er fand zwei Verbb., Ni_5P_2 und Ni_2P. Die Verb. Ni_5P_2 tritt in zwei Modifikationen auf. Bei niedrigen Tempp. gibt es außerdem noch die Verb. Ni_3P und noch eine andere, welche an P reicher ist als Ni_2P. Die Verb. β-Ni_5P_2 bildet mit Ni_2P feste Lsgg., deren Grenzkonz. bei ungefähr 18 Gewichtsproz. P liegt. Diese festen Lsgg. zerfallen bei ungefähr 1000° in α-Ni_5P_2 und Ni_2P.

---

1) Metallurgie **5**. 150.
2) Z. anorg. Chem. **58**. 1.
3) Ib. **60**. 405.

Digitized by Google

Zwischen Phosphor und Eisen bilden sich nach den thermoanalytischen Unterss. von B. Saklatwalla[1] die Verbb. Fe_3P und Fe_2P. Es treten ferner feste Lsgg. mit 0 bis 1,7 % P und von 20,5 % P bis Fe_2P auf. Das Eutektikum zwischen der festen Lsg. mit 1,7 % P und zwischen Fe_3P liegt mit 10,2 % P bei ungefähr 1000°. Jedoch ist die eutektische Gerade keine Horizontale, sondern sinkt von 8 bis 6,7 % P allmählich auf 886°. Diese Erscheinung wird dem Auftreten eines anderen Phosphides oder einer Umwandlung im festen Zustande zugeschrieben. Das Eutektikum $Fe_3P + Fe_2P$ liegt mit 16,2 % P bei 960°. Nach mikroskopischen Unterss. tritt bei 24,5 % P noch ein Eutektikum von Fe_2P mit einem höheren Phosphid auf.

Bemerkenswert sind in dieser Abhandlung die Versuche zur elektrolytischen Darst. reinen Eisens. Es wurde das patentierte Verfahren von Merck benutzt, indem aus einer gesättigten Lsg. von reinem $FeCl_2$ bei 75° bei einer Stromdichte von 3 bis 4 Amp. pro qcm unter beständigem Rühren metallisches, kompaktes Fe abgeschieden wurde. Die Elektroden waren technisch reines Eisen. Die Kathode war durch Eintauchen in eine alkoholische Siegellacklsg. mit einer dünnen Schicht Siegellack überzogen. Der im abgeschiedenen Eisen okkludierte Wasserstoff wurde durch Erhitzen im Vakuum auf 800° entfernt. Der Schmelzpunkt dieses Eisens wurde zu 1510° bestimmt.

Erwähnenswert ist der Einfluß des Phosphors auf die Härte des Eisens. Reines Eisen hat die Härte 3,5. Sie steigt dann auf P-Zusatz auf 5. Von 10 bis 15,2 % P bleibt sie dann weiter konstant 6, um bei 16,10 % P das Härtemaximum mit 6,5 zu erreichen.

Die Gleichgewichte zwischen Eisen und Kohlenstoff sind auch in diesem Berichtsjahre wiederum häufiger Gegenstand der Unterss. gewesen. G. Charpy[2] betrachtet dies System in einem zusammenfassenden Vortrage vom Standpunkte der Phasenregel.

Eine recht gute kritische Übersicht über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen C und Fe bringt G. B. Upton.[3]

Carl Benedicks[4] hat beobachtet, daß aus einem Gemisch von reinem Graphit und reinem Ferrit bei der kurzen Erhitzungsdauer von 1 bis 2 Stunden auf $940° \pm 10$ die typischen Gefügebestandteile des kohlenstoffhaltigen Stahles entstehen, nämlich

1) Metallurgie **5**. 331.
2) Bull. soc. chim. (4) **3**. 1.
3) J. Physic. Chem. **12**. 507.
4) Metallurgie **5**. 41.

Digitized by Google

Martensit, Troostit, Sorbit und Perlit. In dieser Erscheinung erblickt Benedicks den Nachweis für die erhebliche Lsl. des Graphits in Ferrit bei dieser Temp.

Die Legierungen des Mangans mit Kohlenstoff hat A. Stadeler[1] untersucht. Durch hohes Erhitzen bis zu 2000° im Kohletiegel konnte er gesättigte Schmelzen mit 6,72 % C erhalten. Es tritt dann ein Mangancarbid MnC_3 vom Schmelzpunkt 1217° und der Dichte 6,888 auf. Dieses Carbid und reines Mangan liefern eine vollständige Reihe von Mischkristallen mit einem Maximum in der Erstarrungskurve bei 3,32 % C und 1271°. Bei tieferen Tempp. zerfallen diese Mischkristalle. Das Maximum der Entmischungskurve liegt bei 3,60 % C und 855°. Einige Zementierversuche waren ohne Erfolg.

Mit den Manganschmelzen hat sich auch L. Guillet[2] beschäftigt. Sowohl in den Mangan- als auch in den Nickelschmelzen ist das Eisen als γ-Ferrit enthalten, wenn der Mn- bzw. Ni-Gehalt erheblich ist.

Verbb. zwischen Pd und Si haben P. Lebeau und P. Jolibois[3] sowohl auf rein chem. als auch auf thermoanalytischem Wege nachgewiesen. Sie haben die Zus. PdSi und Pd_2Si_4.

Die Gleichgewichte zwischen Tellur einerseits und Arsen und Wismut anderseits hat H. Pélabon[4] untersucht. As löst sich leicht in geschmolzenem Te auf, wobei die Farbe der Schmelze immer dunkler wird. Das Maximum der Schmelzpunkskurve mit 362° entspricht der Verb. As_2Te_3. Der eine eutektische Punkt liegt bei 329° und entspricht der Zus. 3 Te und 1 As, die zweite eutektische Temp. liegt bei 355°. Alle Schmelzen, die mehr als 1 As auf 1 Te enthalten, erstarren konstant bei 358°.

In der Schmelzpunktskurve des Systems Bi-Te tritt ein Maximum bei 583° auf, der Verb. Bi_2Te_3 entsprechend. Der erste eutektische Punkt liegt bei 410° mit 15 % Bi, der zweite bei 270° mit 1 % Te.

Pélabon berechnet aus den Gefrierpunktserniedrigungen des Te durch Zusatz von Bi_2Te_3 oder As_2Te_3 die kryoskopische Konst. des Te zu 517 und 528, während sich mit der, allerdings ebenfalls berechneten, Schmelzwärme des Te 20,5 cal. der Wert 508 ergibt.

---

1) Metallurgie **5**. 260.
2) C. r. **146**. 74.
3) Ib. **146**. 1028.
4) Ib. **146**. 1397.

Digitized by Google

Um die Existenz von Verbb. zwischen Schwefel und Jod nachzuweisen, hat Fr. Ephraim[1] die Erstarrungskurve der Gemische beider Komponenten festgelegt. Aus dem Schmelzdiagramm geht aber hervor, daß sich keine Verbb. bilden. In der gemeinsamen Lsg. von J und S in CS_2 existieren die beiden Elemente ebenfalls in unverbundenem Zustande, wie sich aus den Mol-gewichtsbestimmungen ergibt. Die beiden in der Literatur beschriebenen Doppelverbb. von Jodschwefel mit As_2S_3 bzw. SnS_2J_4 existieren nicht; die erstere ist ein Gemisch von As_2S_3 mit einer bei der Darst. stets variierenden Menge Jod, die zweite ein Gemisch von SnJ_4 und Schwefel.

Auch F. Olivari[2] hat die Gleichgewichte zwischen Jod und Schwefel untersucht und kommt ebenfalls zu dem Ergebnis, daß aus den Schmelzen keine Verbb. auskristallisieren. Der eutektische Punkt liegt mit 80,8 % S bei 65,7°. Mit Jod als Lsg-mittel erhält man für den gelösten Schwefel das Mol-gewicht $S_8 = 256$. Die spez. Volumina der Jod-Schwefelgemische sind bei 24° eine streng lineare Funktion der Zus.

Die Schmelzkurve des Systems Se-J haben G. Pellini und S. Pedrina[3] aufgenommen. Verbb. zwischen den beiden Elementen konnten nicht festgestellt werden. Das Eutektikum schmilzt bei 58° und entspricht merkwürdigerweise fast genau der Zus. Se_2J_2.

Die Schmelzdiagramme der binären Systeme Cu-Cu_2Se, Ag-Ag_2Se und Pb-PbSe haben K. Friedrich und A. Leroux[4] aufzunehmen versucht. Sie schmolzen Se mit Ag, Cu und Pb zusammen, konnten aber der beträchtlichen Tension des Se wegen keine Se-reicheren Schmelzen herstellen, als den Formeln Ag_2Se und PbSe entspricht; beim Cu konnten Schmelzen gewonnen werden, die etwas mehr Se enthielten, als der Formel Cu_2Se zukommt. Aus der Form des Schmelzdiagramms des Systems Cu_2Se-Cu geht hervor, daß im flüssigen Zustande Neigung zur Schichtenbildung vorhanden ist. Der Erstarrungspunkt des Cu_2Se ist 1113°. Das Eutektikum zwischen Cu und Cu_2Se liegt bei 1063° und 2 bis 3 % Se. Schichtenbildung im flüssigen Zustande findet auch in den Schmelzen aus Ag und Ag_2Se statt. Beim Erstarren scheint sich eine feste Lsg. von Ag in Ag_2Se oder vielleicht auch reines Silberselenid auszuscheiden. Der Erstarrungspunkt des Pb wird durch Se-Zusatz nicht erniedrigt.

1) Z. anorg. Chem. **58**. 338.
2) Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **17**. II, 512.
3) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II, 78.
4) Metallurgie **5**. 355.

Digitized by Google

Neben reinem Pb kristallisiert reines PbSe oder eine feste Lsg. von Pb in PbSe, vom Erstarrungspunkte 1100°, aus.

H. Pélabon[1] hat Silberselenid mit Arsen-, Antimon- und Wismutseleniden zusammengeschmolzen. Er stellte aus den Erstarrungskurven das Auftreten der Verbb. $3\,Ag_2Se \cdot 4\,Bi_2Se_3$, $3\,Ag_2Se \cdot 4\,Sb_2Se_3$ und $3\,Ag_2Se \cdot 4\,As_2Se_3$ fest. Aus den Erstarrungskurven der Silberselenidschmelzen mit den anderen Antimonseleniden ergab sich die Existenz der Verbb. $SbSe \cdot {}^1/_2\,Ag_2Se$, $Sb_3S_4 \cdot Ag_3Se$ und $4\,Sb_4Se_5 \cdot 5\,Ag_2Se$.

Durch Behandeln von K und Na mit flüssigem NH_3 wollte A. Joannis[2] vor einiger Zeit Kaliumammonium $(KNH_3)_2$ und Natriumammonium $(NaNH_3)_2$ erhalten haben. O. Ruff und Geisel[3] konnten dies nicht bestätigen; sie fanden vielmehr, daß die von Joannis als Metall-Ammoniumverbb. bezeichneten Rückstände, die man beim Verdunsten der Lsgg. der Alkalimetalle in flüssigem NH_3 erhält, nichts anderes sind als die reinen Metalle mit einem dünnen Überzuge von gesättigter Lsg. des Metalls in flüssigem NH_3. Dabei blieb es dahingestellt, in welcher Form das Alkalimetall in der Lsg. selbst enthalten ist. O. Ruff und J. Zedner[4] untersuchen nun diese Lsgg. selbst und bestimmen ihre Siedetempp. bei Atm-druck. Bei den Versuchen zur Beobachtung der Schmelztempp. ergab sich, vor allem bei den Na-Lsgg., innerhalb eines bestimmten Tempintervalles das Vorhandensein zweier flüssiger Phasen, und zwar innerhalb eines ziemlich weiten Konz-bereiches. Es wurden deshalb auch nach Möglichkeit die Tempp. vollkommener Mischbarkeit aufgesucht. Für die $Na\text{-}NH_3$-Lsgg. konnte ein Zustandsdiagramm aufgestellt werden, für K und Li reichte das Beobachtungsmaterial nicht aus. Aus dem Diagramm ergibt sich die Möglichkeit der Existenz einer Verb. $Na \cdot 5\,NH_3$.

Die thermische Analyse erobert sich immer weitere Gebiete, wie eine Unters. von E. Groschuff[5] über wasserfreie Molybdate zeigt. Er findet, daß das Molybdänsäureanhydrid MoO_3 bei Zutritt von Luft unzersetzt bei 791° schmilzt. Wasserfreies Na_2MoO_4 kommt, wie bereits Boeke fand, in vier Modifikationen vor und zeigt drei thermisch wahrnehmbare Umwandlungspunkte. MoO_3 und Na_2MoO_4 bilden beim Kristallisieren aus dem Schmelzfluß nur

1) C. r. **146**. 275.
2) Ann chim. phys. (8) **7**. 5 (1906); **11**. 101 (1907).
3) Berl. Ber. **39**. 828 (1906).
4) Ib. **41**. 1948.
5) Z. anorg. Chem. **58**. 113.

Digitized by Google

eine Verb. $Na_2Mo_2O_7$, die bei 612° schmilzt. Der eutektische Punkt mit γ-Na_2MoO_4 liegt bei 551° und 73 Mol-proz Na_2MoO_4, der eutektische Punkt mit MoO_3 liegt bei 495° und 24,5 Mol-proz. Na_2MoO_4.

Um die Existenz von Polyphosphaten im festen Zustande nachzuweisen, haben N. Parravano und G. Calcagni[1] die Erstarrungskurven der Gemische von Natriumpyrophosphat und Natriummetaphosphat und ebenso die der Kaliumsalze aufgestellt. Indessen ergab sich aus diesen Schmelzdiagrammen keine Andeutung einer Verbindung.

Das Schmelzdiagramm des Systems H_2SeO_4-H_2O haben R. Kremann und F. Hofmeier[2] aufgenommen, um die häufig vermutete Existenz versch. Hydrate der Selensäure sicherzustellen. Aus der Schmelzkurve ergibt sich das Auftreten der Hydrate $H_2SeO_4 \cdot H_2O$ und $H_2SeO_4 \cdot 4\,H_2O$ mit den Schmelzpunkten 26° und 51,7°. Die drei entspreehenden eutektischen Punkte liegen bei 91,5 % H_2SeO_4 und 19°, bei 74,0 % H_2SeO_4 und —56° und bei 43,0 % H_2SeO_4 und —83°. Bemerkenswert ist die große Neigung zum Überkalten. So muß die Kristallisation des Tetrahydrats erst durch Impfen mit dem isomorphen Schwefelsäuretetrahydrat eingeleitet werden. Ein Dihydrat, dem Schwefelsäuredihydrat $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ entsprechend, konnte nicht aufgefunden werden.

Recht erfreulich ist die Ausdehnung der thermoanalytischen Methoden auf mineralogische Probleme. So hat V. Pöschl[3] aus den Schmelzversuchen Schlüsse auf die Isomorphie von Silikaten gezogen. Ferner hat E. Dittler[4] die Erstarrungskurven einiger Silikatschmelzen festgelegt. Auf die Ergebnisse dieser Unterss. kann hier nur verwiesen werden.

H. Mönkemeyer[5] hat über die Bildung von Mischkristallen der Blei-, Silber-, Thallo- und Cuprohalogene aus dem Schmelzfluß gearbeitet. Er bestimmte zuerst die Schmelz- und Umwandlungspunkte der reinen Substanzen.

Substanz	Schmelztemp.	Umwandlungstemp.
$PbCl_2$	495°	—
$PbBr_2$	370°	—
PbJ_2	358°	—
$AgCl$	452°	—

1) Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **17**. I, 731.
2) W. Mon. **29**. 1111.
3) Tschermaks min. u. petr. Mitt. (2) **26**. 413.
4) W. Mon. **29**. 1037.
5) Neues Jahrb. f. Mineral. Beilageband **22**. 1; Z. Kristall. **45**. 609.

Digitized by Google

Substanz	Schmelztemp.	Umwandlungstemp.
AgBr	422°	—
AgJ	352°	146,5—146,8°
TlCl	426°	—
TlBr	450°	—
TlJ	431°	174,5°
CuCl	419°	—
CuBr	480°	379—382°, 384°
CuJ	590°	379—399°, 400°.

Eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen ohne Maximum oder Minimum bilden nur die Mischungen von $PbCl_2$ und $PbBr_2$. Eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen mit einem Minimum bilden die Gemische von AgCl und AgBr mit dem Minimum bei 412° und 35% AgCl, von AgBr und AgJ (377°, 73% AgBr), TlCl-TlBr, TlBr-TlJ, CuCl-CuBr, CuBr-CuJ. Eine Lücke in der Mischungsreihe und einen eutektischen Punkt weisen die Erstarrungskurven der Gemische von $PbBr_2$ und PbJ_2, $PbCl_2$-PbJ_2, AgCl-AgJ, TlCl-TlJ, CuCl-CuJ auf. Die Mischbarkeit von $PbCl_2$ und PbJ_2 und von $PbBr_2$ und PbJ_2 ist sehr gering.

Um die Verwendung des Chromeisensteins als feuerfestes Material zu prüfen, hat M. Simonis[1] die Schmelzkurve der Mischungen von Chromit und Kaolin festgestellt. Der Schmelzpunkt des reinen Chromeisensteins sowie seiner Mischungen mit 5 und 10% Zettlitzer Erde liegt über der Schmelztemp. des Pt in der Nähe des Schmelzpunktes der reinen Tonerde. Der niedrigste Punkt der Schmelzkurve liegt bei 35% Kaolin. Hier hat das Gemisch annähernd die Zus. $1KO : 1Al_2O_3 : 1SiO_2$.

Auf Grund der Erstarrungskurven von Gemischen von $CaSiO_3$ (Wollastonit) und $MnSiO_3$ (Rhodonit) kommt A. S. Ginsberg[2] zu dem Ergebnis, daß hier eine lückenlose Reihe von Mischkristallen vorliegt und daß die beiden Mineralien isodimorph sind. Einem Mischkristall (Ca, Mn) SiO_3 entspricht auch der Bustamit.

R. Nacken[3] hat im Anschluß an seine früheren Arbeiten[4] die Erstarrungskurven der Systeme K_2SO_4-Na_2SO_4 und Na_2SO_4-$MgSO_4$ bestimmt, um dadurch zur Kenntnis des Existenzgebietes des Langbeinits $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ und des Vanthoffits $3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$ bei-

1) Stahl und Eisen **28**. 334.
2) Z. anorg. Chem. **59**. 346
3) Nachr. K. Ges. Wiss. Gött. **1907**. 602.
4) Jahrb. Elch. **14**. 47 (1907).

Digitized by Google

zutragen. Natrium- und Kaliumsulfat sind enantiotrop-dimorph. Sie schmelzen ohne merkliche Zersetzung und Verdampfung bei 883° und 1076°. Bei 234° und 595° erleiden sie eine Umwandlung. Der Schmelzpunkt des leichtzersetzlichen $MgSO_4$ wurde zu 1124° bestimmt. Die Erstarrungskurve des Systems $MgSO_4$-K_2SO_4 zeigt ein Maximum bei 33,3 % K_2SO_4 und 930°. Im Gegensatz zu der Annahme Meyerhoffers liegt hier kein inkongruenter Schmelzpunkt vor. Auch der natürlich vorkommende Langbeinit aus Staßfurt zeigt diesen Schmelzpunkt. α-K_2SO_4 ist im festen Zustande mit $MgSO_4$ nur beschränkt, bis zu 6 Mol. % bei 747° mischbar. Das Eutektikum Langbeinit + gesättigter α-K_2SO_4-Mischkristall erstarrt bei 747° und enthält dann 62 Mol. % K_2SO_4. Bei der Langbeinitausscheidung treten leicht Unterkühlungen von 30 bis 35° auf. Unterhalb 747° entmischen sich die α-K_2SO_4-Mischkristalle. Der Umwandlungspunkt α-$K_2SO_4 \rightleftarrows \beta$-$K_2SO_4$ wird durch $MgSO_4$ bis auf 576° herabgedrückt, wo dann ein gesättigter Mischkristall mit 4 % $MgSO_4$ vorliegt. β-K_2SO_4 bildet keine Mischkristalle.

Die Erstarrungskurve der Na_2SO_4-$MgSO_4$-Schmelzen zeigte ein Maximum bei 813°, das der Verb. $Na_2SO_4 \cdot 3MgSO_4$ entspricht. Das Eutektikum dieser Verb. mit $MgSO_4$ erstarrt bei 808° mit 23 Mol. % Na_2SO_4. α-Na_2SO_2 ist im festen Zustand mit $MgSO_4$ beschränkt mischbar, bis 43 Mol. % bei 665°. Das Eutektikum $Na_2SO_4 \cdot 3MgSO_4$ + gesättigter α-Na_2SO_4-Mischkristall erstarrt mit 52 Mol. % Na_2SO_4 bei 665°. Unterhalb dieser Temp. zerfallen die Mischkristalle unter Bildung der Verb. $Na_2SO_4 \cdot 3MgSO_4$. Bei 490° bildet sich aus dieser Verb. und aus dem gesättigten Mischkristall mit 23 % $MgSO_4$ Vanthoffit. Der natürlich vorkommende Vanthoffit zeigt bei 489° ebenfalls eine Zustandsänderung. Der Umwandlungspunkt α-$Na_2SO_4 \rightleftarrows \beta$-$Na_2SO_4$ wird durch $MgSO_4$-Zusatz bis auf 212° erniedrigt, wo ein gesättigter Mischkristall mit 3 Mol. % $MgSO_4$ vorliegt. β-Na_2SO_4 bildet keine Mischkristalle.

Iw. Kablukov[1] hat sich mit der Umsetzung von Kaliumhalogeniden mit geschmolzenem $AgNO_3$ beschäftigt und dazu auch die Schmelzpunktserniedrigung des $AgNO_3$ durch die gelösten Silberhaloïde bestimmt. Die mol. Depression ergab sich beim AgCl zu 263, beim AgBr zu 266, während A. S. Ussow[2] mit gelöstem KNO_3 den Wert 261 gefunden hatte. Die Schmelzpunktserniedrigungen bei höheren Halogenidkonzz. sind stärker als bei

1) Z. physik. Chem. **65**. 121.
2) Z. anorg. Chem. **34**. 420 (1903).

Digitized by Google

niedrigen Konzz., was Verf. fälschlicherweise durch das Auftreten von Doppelverbb. $AgNO_3 \cdot AgCl$ usw. zu erklären sucht. Die Schmelzpunktserniedrigungen durch aufgelöstes KCl, KBr und KJ zeigen dann, daß hier eine vollständige Umsetzung $AgNO_3 + KCl = AgCl + KNO_3$ stattfindet. Auch hier sucht Kablukov die sehr starke Erniedrigung der Schmelzpunktskurve bei größerem Halogenidzusatz durch Bildung von Doppelsalzen zu erklären, obwohl der stetige Verlauf der Schmelzpunktskurve hierfür gar keinen Anlaß bietet.

Die Erstarrung der Gemische von Wasser mit wasserlsl. Fettsäuren hat A. Faucon[1] untersucht. Nach dem Erstarrungsdiagramm bilden Ameisen-, Essig- und Propionsäure keine Hydrate. Das eutektische Gemisch des Wassers mit Ameisensäure hat die Zus. $HCOOH \cdot 1{,}14\ H_2O$ und den Erstarrungspunkt -48^0, Essigsäure $CH_3 \cdot COOH \cdot 2{,}40\ H_2O$ und -27^0, Propionsäure $C_2H_5 \cdot COOH \cdot 0{,}578\ H_2O$ und $-29{,}4^0$. Die Erstarrungskurve der Gemische von Buttersäure und Wasser scheint von denjenigen der drei vorhergehenden Homologen etwas abzuweichen.

R. Kremann[2] hat die Erstarrungskurven der isomeren Dinitrobenzole und Dinitrotoluole in Gemischen mit Benzol und mit Phenanthren festgestellt, um die für Naphtalin gültige Regel zu prüfen, daß die Fähigkeit, Verbb. zu bilden, außer von der Elektroaffinität der Nitroverbb. in erster Linie von der Stellung der beiden Nitrogruppen abhängt. Es ergab sich, daß die drei Dinitrobenzole mit Benzol, und die drei Dinitrotoluole mit Benzol und mit Phenanthren keine Verb. bilden. Ferner tritt weder o- noch m-Dinitrobenzol, wohl aber p-Dinitrobenzol mit Phenanthren zu einer Verb. $C_6H_7(NO_2)_2 \cdot 3C_{14}H_{10}$ zusammen, die bei $81{,}5^0$ schmilzt. Bei Trinitrobenzol und Trinitrotoluol tritt die Verb-fähigkeit mit Phenanthren wieder auf.

Um die Zus. kleiner Mengen von Gemischen der isomeren Nitroaniline festzustellen, bestimmen J. B. Tingle und H. F. Rölker[3] den Schmelzpunkt dieses Gemisches, fügen darauf etwas reines o-, m- oder p-Nitroanilin hinzu und bestimmen wiederum den Schmelzpunkt dieses Gemisches. Da die Vff. die Schmelzdiagramme der versch. Mischungen vorher festgelegt haben, sind sie in der Lage, aus dem Diagramm die Zus. des zu untersuchenden Gemisches bis auf 2 % genau anzugeben.

---

1) C. r. **148**. 38.
2) W. Mon. **29**. 863.
3) J. Am. Chem. Soc. **30**. 822.

Digitized by Google

Dreistoffsysteme. — Da der Begriff der „falschen Gleichgewichte“ Duhems trotz wiederholter experimenteller Widerlegung der hierzu herangezogenen Beispiele noch nicht völlig verschwunden ist, so prüft E. H. Büchner[1] ein solches Beispiel, nämlich die von Engel erwähnte Umsetzung zwischen Magnesiumkarbonat, Kaliumbikarbonat und Wasser, die zu einem andern Gleichgewichte führen soll, als wenn man das Doppelsalz $MgCO_3 \cdot KHCO_3 \cdot 4H_2O$ in Wasser auflöst. Indessen ergab sich, daß die Gleichgewichtslsg. in beiden Fällen dieselbe ist, daß also die Rk.
$MgCO_3 \cdot 3H_2O + KHCO_3 + n\,H_2O \rightleftarrows MgCO_3 \cdot KHCO_3 \cdot 4H_2O + (n-1)H_2O$
zu einem echten, reversiblen Gleichgewichte führt. Dasselbe Ergebnis hatte übrigens schon Fr. Auerbach[2] vor einiger Zeit erhalten.

Im vorigen Berichtsjahre[3] war eine theoretische Arbeit von L. Mascarelli besprochen worden, deren Ergebnisse derselbe Vf.[4] jetzt benutzt, um die Existenz von instabilen Verbb. binärer Systeme dadurch nachzuweisen, daß die Erstarrungskurve durch Zusatz eines dritten Stoffes soweit herabgedrückt wird, daß diese instabile Verb. in ein stabiles Gebiet kommt. Es sollten die Verbb. von Sublimat mit p-Nitrotoluol, p-Nitroanisol und α-Nitronaphtalin bestimmt werden. Als dritter Stoff wurde Urethan zu den binären Systemen hinzugesetzt. Er konnte so auf Grund des umfangreichen graphischen Materials die Existenz einer Verb. zwischen $HgCl_2$ und p-Nitrotoluol nachgewiesen werden, die sich schon bei 108° spaltet: $HgCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NO_2$. Ganz analog wurde die Existenz einer Verb. $HgCl_2 \cdot \alpha$-Nitronaphtalin und $HgCl_2 \cdot$ p-Nitroanisol festgestellt.

Über die Schmelzerscheinungen bei reziproken Salzpaaren hat E. Jänecke[5] eine theoretische Unters. veröffentlicht. Reziproke Salzpaare bauen sich aus zwei Metallen und zwei Säureresten auf, geben also vier Salze, von denen je eins durch die drei andern nach der Gleichung $M'R' + M''R'' = M'R'' + M''R'$ bestimmt wird. Demnach haben die reziproken Salzpaare gewisse Ähnlichkeit mit ternären Systemen. Es wird zuerst der Fall behandelt, daß im Schmelzfluß als Bodenkörper nur die vier Salze als solche auftreten. Später wird auch der Fall untersucht, daß als Bodenkörper nur zwei versch. Arten isomorpher Salze auftreten. Die phasentheoretischen Verhältnisse werden durch das von Jänecke empfohlene Darstellungs-

1) Z. f. Elektroch. **14**. 63. 112.
2) Ib. **10** 161 (1904); **14**. 112.
3) Jahrb. Elch. **14**. 63 (1907).
4) Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **17**. I. 29.
5) Z. physik. Chem. **64**. 305.

Digitized by Google

verfahren[1] an zahlreichen Diagrammen erläutert. Neben den vier invarianten Systemen auf den Grenzflächen gibt es im Innern zwei versch. stabile invariante Punkte P_1 und P_2, bei denen drei feste Salze, Schmelze und Dampf koexistieren. Je nach der Lage dieser beiden Punkte zu den Diagonalen des Quadrates werden versch. Fälle der Kongruenz unterschieden und erörtert. Im zweiten Falle, bei dem die Schmelzen nur zwei Arten isomorpher Mischungen bilden können, wird angenommen, daß nur die Salze mit gleichem negativen Ion Mischkristalle in lückenloser Reihe bilden. Es gibt hier im ganzen höchstens vier versch. Phasen, demnach kein invariantes Gleichgewicht, wohl aber ein univariantes, bei dem z. B. die Temp. variiert werden kann. Es wird im Diagramm durch eine Verb-linie der beiden eutektischen Punkte ($M'R' + M'R''$) und ($M''R' + M'R''$) dargestellt. Je nachdem, ob diese Kurve ein Maximum oder ein Minimum oder keins von beiden hat, werden drei Fälle unterschieden und an der Hand von Diagrammen erörtert.

E. Jänecke[2] hat das reziproke Salzpaar $NaCl$-K_2SO_4; KCl-Na_2SO_4 dann experimentell untersucht und neben den Erstarrungserscheinungen auch die Umwandlungserscheinungen beobachtet. Die Schmelztempp. des K_2SO_4, Na_2SO_4, KCl und $NaCl$ wurden nach Hüttner und Tammann zu 1074°, 897°, 778° und 810° angenommen. Das Eutektikum K_2SO_4-KCl erstarrt bei 690°. Mischbarkeit ist nicht vorhanden, da das Eutektikum ebenso wie das reine K_2SO_4 sich bei 587° umwandelt. Der eutektische Punkt Na_2SO_4-$NaCl$ liegt bei 628°. KCl-$NaCl$ bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen.[3] Na_2SO_4-K_2SO_4 bilden ebenfalls Mischkristalle. Das Minimum der Reihe liegt bei 845°. Die Umwandlungserscheinungen deutet Vf. etwas anders als Nacken. Es wurden dann die Erstarrungserscheinungen der Mischungen dieser vier Salze untersucht und zwei Arten von Mischkristallen beobachtet. Die Schmelztempp. bilden ein Minimum bei der Zus. $(Na_2)_{43}(K_2)_{57}(Cl_2)_{46}(SO_4)_{54}$. Die beiden Mischkristalle, welche mit dieser Schmelze im Gleichgewicht sind, haben die Zus. $(K_2)_{36,8}(Na_2)_{63,2}(SO_4)_{100}$ und $(K_2)_{56,7}(Na_2)_{43,3}(Cl_2)_{100}$.

Die Gleichgewichte im System K_2O-C_2O_3-H_2O sind von J. Koppel und M. Cahn[4] untersucht worden. Die Ergebnisse gehen aus dem Zustandsdiagramm (Fig. 8) hervor. Die Temp-achse ist TOT_0. Die mit dem Index 0 versehenen Buchstaben beziehen sich

1) Jahrb Elch. **14**. 69 (1907).
2) Z. physik. Chem. **64**. 343.
3) Jahrb. Elch. **14**. 47 (1907).
4) Z. anorg. Chem. **60**. 53.

Digitized by Google

auf die obere Temp-grenze. *OK* ist die K_2O-Achse und *OR* ist die C_2O_3-Achse. Die vertikalen Senkrechten auf der Fläche *TOR* stellen also die K_2O-Gehalte, die Senkrechten auf der Fläche *TOR* die Oxalsäuregehalte der Lsgg. dar. Alle Lsgg. des binären Systems K_2O-H_2O liegen in der Ebene *TOR*. *O* ist der Gefrierpunkt des H_2O. *OP* ist die Gefrierpunktslinie der Kaliumhydroxydlsgg.

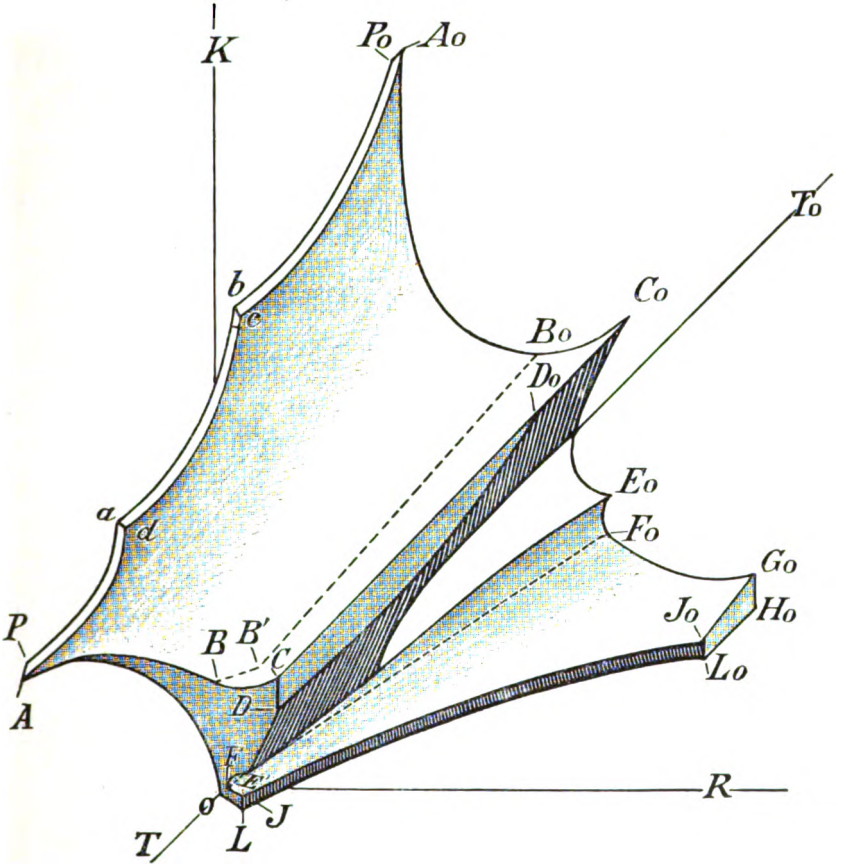


Fig. 8.

mit dem kryohydratischen Punkte *P*. Die Kurve PP_0, die bei -33^0 und bei $+32{,}5$ eine Richtungsänderung erleidet, ist die von Pickering festgestellte Löslichkeitslinie des KOH, die aus den drei Teilen *Pa*, *ab*, bP_0 besteht, zu denen als Bodenkörper $KOH \cdot 4H_2O$, $KOH \cdot 2H_2O$, $KOH \cdot H_2O$ gehören. Die beiden Punkte *P* und P_0 sind nur Andeutungen ihrer ungefähren Lage, da die wirkliche Lage der Punkte noch nicht bekannt ist. LL_0 ist die

Digitized by Google

Löslichkeitslinie der Oxalsäure $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$, L_0H_0 die nur angenähert bekannte obere Grenze der höchst konz., noch beständigen Oxalsäurelsgg. Es entspricht ferner der Fläche $A_0cdABCD_0C_0B_0$ der Bodenkörper $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$, $D_0CD \cdot K_4 — C_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$, $C_0D_0DE_0$ $— KHC_2O_4$, $E_0EFJJ_0G_0F_0 — KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, $J_0JLL_0 — H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

J. H. van't Hoff hat seine Tätigkeit auf dem Gebiete der Unterss. über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen mit einem 52. Bericht[1] abgeschlossen. van't Hoff hat die Ergebnisse dieser langjährigen Arbeiten in zusammenfassender Form unter dem Titel „Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen" erscheinen lassen.[2]

Um die Unterss. in umfassender Weise weiterzuführen, hat sich „Der Verband für die wissenschaftliche Erforschung der deutschen Kalisalzlagerstätten" gebildet, über dessen Programm van't Hoff berichtet.

Das System $Fe(OH)_3$-SO_3-H_2O haben F. K. Cameron und W. O. Robinson[3] in nicht allzuweiten Grenzen untersucht. Aus Ferrisulfatlsgg. versch. Konzz., die mit $Fe(OH)_3$ bei 25° gesättigt sind, scheidet sich kein bestimmtes basisches Ferrisulfat ab. Aus Lsgg. mit weniger als 25% SO_3 entsteht eine Reihe fester Lsgg., die Fe_2O_3, SO_3 und wahrscheinlich etwas H_2O enthalten. Aus Lsgg. von 25 bis 28% SO_3 erhält man die stabile Form eines hydratisierten normalen Sulfats von der Zus. $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 10H_2O$. Bei noch höheren SO_3-Konzz. tritt die stabile Form eines hydratisierten sauren Sulfats von der Form $Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 10H_2O$ auf.

Das Dreikomponentensystem CuO-SO_3-H_2O bei 25° haben J. M. Bell und W. C. Faber[4] untersucht. Ein bestimmtes basisches Kupfersulfat existiert bei dieser Temp. nicht. Alle basischen Kupfersulfate sind feste Lsgg. In Berührung mit diesen basischen Sulfaten enthalten die Lsgg. CuO und SO_3 in äqu. Mengen und zeigen alle geringe saure Rk. Bei 25° können folgende Hydrate des $CuSO_4$ existieren: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ zwischen dem Dampfdruck des Wassers bei 25° und 8,5 mm; $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ von 8,5 mm bei 4,5 mm Dampfdruck; $CuSO_4 \cdot H_2O$ von 4,5 mm bis zu ungefähr 0,1 mm Dampfdruck. Bei noch geringeren Tensionen ist das Anhydrid $CuSO_4$ beständig.

1) Sitz. Ber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin. **1908**. 436.
2) Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
3) J. Physic. Chem. **11**. 641.
4) Ib. **12**. 171.

Digitized by Google

Dieselben Vff. haben sich auch mit der Einwirkung von Kalk auf Kupfersulfatlsg., der „Bordeauxbrühe“,[1] also dem System CaO-$CuSO_4$-H_2O beschäftigt und gefunden, daß die Lsgg. bei genügend großem Kalkzusatz alkalisch reagierten und kein durch Ferrocyankalium nachweisbares Cu enthielten. Es handelt sich also in erster Linie um die Lsl. von Kalk in Gips bei Ggw. von mehr oder weniger hydratisiertem Kupferoxyd. Als Bodenkörper hat man in der Bordeauxbrühe Kalk, Gips und Kupferhydroxyd.

Die Gleichgewichtsbedingungen im System $ZnSO_4$-NH_3-H_2O hat W. Zubkowskaja[2] untersucht. Er stellte die Existenz der Verb. $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$ fest. Alle anderen basischen Zinksulfate sind mechanische Gemische.

Wenn man zu einer Lsg. von $FeCl_3$ eine K_4FeCy_6-Lsg. gibt, so entsteht zuerst ein blauer Niederschlag von Preußischblau, der sich aber im Überschuß des Ferrocyankaliums wieder auflöst. Mit den Gleichgewichten des Systems $FeCl_3$-K_4FeCy_6-H_2O hat sich W. Wolshina[3] beschäftigt, ohne indes allzuviel zutage zu fördern. Ist die Konz. des $FeCl_3$ gleich C_1, die des Ferrocyankaliums gleich C_2, und bezeichnet man mit K das Verhältnis $C_2 : C_1$, so wird, wenn C_1 gleich 0,06 bis 0,07 ist, durch K_4FeCy_6 ein Niederschlag hervorgerufen, solange $K < 1$ ist. Wird K größer als 1, so entsteht kein Niederschlag. Bei sehr großem K, 10 bis 20, erscheint aber wiederum ein Niederschlag, während anderseits bei sehr kleinem K, 0,05 bis 0,1, der Niederschlag wieder in Lsg. geht.

F. A. H. Schreinemakers und D. J. Meijeringh[4] haben das Gleichgewicht im Systeme Cs_2O-CrO_3-H_2O bei 30° festgestellt. Bei dieser Temp. können folgende Verbb. existieren: Cs_2CrO_4, $Cs_2Cr_2O_7$, $Cs_2Cr_3O_{10}$, $Cs_2Cr_4O_{13}$. Demnach existiert zwischen den Chromaten des K, NH_4, Rb und Cs vollständige Analogie insofern, als diese vier Metalle Mono-, Di-, Tri- und Tetrachromate zu bilden vermögen. Die Mono- und Dichromate sind in Wasser ohne Zers. lsl., während die Tri- und Tetrachromate zerfallen.

Die Vff. bestimmten die Lsl. des Cäsiumhydroxyds bei 30° in Wasser, und zwar enthält die gesättigte Lsg. bei dieser Temp. 75,08 CsOH und 24,92 H_2O. Eine gesättigte Lsg. von Cs_2CrO_4 enthält 47 Teile dieses Salzes und 53 Wasser, eine Lsg. von $Cs_2Cr_2O_7$ aber nur 5,2 Teile dieses Salzes und 94,8 Wasser.

---

1) J. Physic. Chem. **11**. 632.
2) J. Russ. Phys.-Chem. Gesell. **39**. 989.
3) Ib. **40**. 480.
4) Chem. Weekblad. **5**. 811.

Digitized by Google

H. Bassett jr. hat seine Unterss.[1] über die Existenzgebiete und Umwandlungen der Calciumphosphate soweit gefördert[2], daß er ein Raumdiagramm entwerfen konnte (Fig. 9).

Bemerkenswert ist die Langsamkeit, mit der sich Gleichgewichte zwischen CaO und Phosphorsäure in wäss. Lsg. einstellen, wozu oft mehrere Monate erforderlich sind.

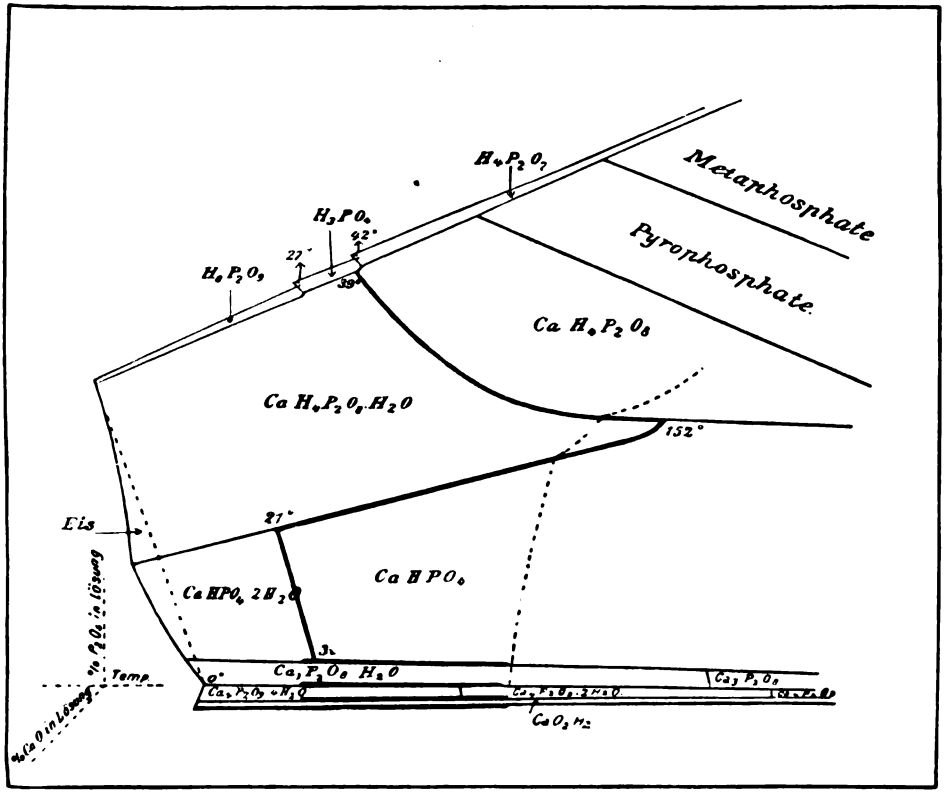


Fig. 9.

Nachdem O. Hauser und F. Wirth[3] die Lsl. des Lanthanoxalats in Schwefelsäure versch. Konz. bestimmt hatten, hat sich F. Wirth mit den phasentheoretischen Verhältnissen des Systems Wasser, Lanthanoxalat, Schwefelsäure beschäftigt[4] und besonders die „Umwandlungskonzz." untersucht, bei denen die Oxalate sich

1) Jahrb. Elch. **14**. 64 (1907).
2) Z. anorg. Chem. **59**. 1.
3) Z. analyt. Chem. **47**. 389.
4) Z. anorg. Chem. **59**. 213.

Digitized by Google

mit ihren Sulfaten im Gleichgewichte befinden. Die Unters. läuft auf Lsl-bestimmungen in Schwefelsäure versch. Konz. und in Ggw. von Oxalsäure oder Lanthanoxalat oder Lanthansulfat oder Gemenge derselben als Bodenkörper hinaus und ist durch ein Raumdiagramm erläutert.

Mit den Gleichgewichten der Sulfostibiate des Na, K, NH_4 und Li in Wasser, sowie mit dem Einfluß von Alkali auf diese Gleichgewichte hat sich A. D. Donk[1] beschäftigt. Eine Unters. des ternären Systems Na_3SbS_4-$Na_2S_2O_3$-H_2O ergab, daß ein von Unger beschriebenes Doppelsalz weder bei 30° noch bei 0° in den Lsgg. zu existieren vermag. Unger hatte dieses Doppelsalz aus „Schlippescher Lauge" erhalten, welche noch viele andere Substanzen gelöst enthält. Möglicherweise ist die Bildung dieses Doppelsalzes dem Einflusse dieser andern Substanzen zuzuschreiben.

Das System $HgCl_2$-NH_4Cl-H_2O ist bei 30° von P. A. Meerburg[2] untersucht worden. Von den in der Literatur angegebenen Doppelsalzen $HgCl_2 \cdot NH_4Cl$, $HgCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot H_2O$, $HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$, $9HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl$, $3HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 4H_2O$ wurde das erste Salz und das letzte nicht gefunden. Bei 30° sind diese Doppelsalze also nicht existenzfähig. Für das erste Mal wurde das Salz $9HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ direkt aus den wäss. Lsgg. seiner Komponenten bereitet. Jedoch ist die Darst. schwierig. Das Salz $3HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$ wurde überhaupt zum ersten Male dargestellt.

Eine Unters. F. A. H. Schreinemakers[3] über die Gleichgewichte der Salzpaare $CuSO_4$-Li_2SO_4, $CuSO_4$-$(NH_4)_2SO_4$, $CuSO_4$-$CuCl_2$ in wäss. Lsg. bei 30° sei hier nur erwähnt.

Das ternäre System Cu-Ag-Pb haben K. Friedrich und A. Leroux[4] untersucht. Sie ergänzten vorher die Schmelzdiagramme der binären Systeme Cu-Ag und Cu-Pb. Aus den Cu-Ag-Schmelzen scheidet sich beim Erstarren entweder reines Cu ab oder eine feste Lsg. von Cu in Ag. Beide Kristallarten liefern ein Eutektikum von der Erstarrungstemp. 778°. Das Raumdiagramm des ternären Systems weist einen eutektischen Punkt auf, dessen Temp. nur 0,5 bis 1,0° tiefer liegt als die des Ag-Pb-Eutektikums. Die Zus. des Ag-Cu-Pb-Eutektikums ist 0,5 % Cu, 2,0 % Ag und 97,5 % Pb. Auf den Erstarrungsflächen, welche von der Cu- bzw. Ag-Seite ausgehen, scheiden sich Mischkristalle von Cu mit Ag

1) Chem. Weekblad **5**. 529, 767.
2) Z. anorg. Chem. **59**. 136.
3) Chem. Weekblad **5**. 465.
4) Metallurgie **4**. 293.

Digitized by Google

und vielleicht mit etwas Pb bzw. von Ag mit Cu und Pb ab. Die dritte beobachtete Kristallart scheint reines oder fast reines Pb zu sein. Ebenso wie bei dem binären System Pb-Cu tritt auch hier bei den ternären Schmelzen Schichtenbildung infolge unvollständiger gegenseitiger Mischbarkeit ein.

Das System Cu-Ag-Pb hat früher technische Bedeutung gehabt und stand als Kupfer-Saigerprozeß in hohem Ansehen.

Mit der Konstitution der Zn-Cu-Ni-Legierungen, sowie der binären Systeme Cu-Ni, Zn-Cu und Zn-Ni hat sich V. E. Tafel[1] in einer umfangreichen Unters. beschäftigt. Die Erstarrungsdiagramme der binären Mischungen weichen nicht wesentlich von denjenigen ab, die Guertler und Tammann, Shepherd und Voß ausgearbeitet hatten. In dem ternären System wurde weder eine ternäre Verb. noch ein ternärer eutektischer Punkt gefunden. Auf der Schmelzfläche, die aus drei Hauptflächen besteht, scheiden sich versch. Mischkristalle aus, wegen deren Zus. auf das Original verwiesen werden muß. Die technisch wichtigen Legierungen wie Neusilber, Argentan usw. bestehen mit wenigen Ausnahmen aus unverändert erstarrenden Mischkristallen.

Das technisch wichtige System Fe-Si-C hat W. Gontermann[2] zu untersuchen begonnen. Er beschränkt sich in der vorliegenden Arbeit auf das ternäre System Fe-Fe_3C-FeSi und macht zuerst einige Bemerkungen zum System Eisen-Kohlenstoff. Unterkühlt man Fe-C-Schmelzen von nahezu eutektischer Konz. bis mindestens unter die Temp. des Eutektikums, so ist die Schmelze in bezug sowohl auf Martensit wie auf Cementit unterkühlt, so daß es zu einer gleichzeitigen Ausscheidung beider Kristallarten kommt. Wahrscheinlich sind also in der weißen Schicht von Hartgußstücken immer sowohl Martensit als auch Cementit primär auskristallisiert, und die weiße Schicht verdankt ihre Härte dem hohen Gehalte an Cementit. Vf. macht dann den theoretischen Versuch, die Garschaumbildung durch die Annahme zu erklären, daß der Cementit zu zwei nicht mischbaren Fll. schmilzt, eine C-arme, die nach der Kristallisation als Regulus erscheint, und eine C-reiche, die als Garschaum auftritt.

Das Gebiet des ternären Systems Fe-Fe_3C-FeSi, für das ein Zustandsdiagramm aufgestellt wurde, wird durch eine Kurve univarianten Gleichgewichtes, welche die beiden binären eutektischen

1) Metallurgie **5**. 343, 375, 413.
2) Z. anorg. Chem. **59**. 373.

Digitized by Google

Punkte der Systeme Fe-C und Fe-Si miteinander verbindet, in zwei Gebiete geteilt. In dem Gebiete zwischen dieser Kurve univarianten Gleichgewichtes und der Verb-linie Fe_3C-FeSi kristallisieren primär Mischkristalle der beiden Verbb. Fe_3C und FeSi, welche als Silicium-Cementite bezeichnet werden, und sekundär ein Gemenge eines solchen Si-Cementites und eines anderen ternären Fe-C-Si-Mischkristalles. Diese zweite Art ternärer Mischkristalle kann man als Si-haltige Martensite auffassen. Ihre Kristallisationsfläche liegt über dem Gebiet, das zwischen jener Kurve univarianten Gleichgewichtes und dem Punkt des reinen Fe liegt. Die Verb-kurve der beiden Punkte, welche die Konzz. der gesättigten, binären Mischkristalle der Systeme Fe-C und Fe-Si angeben, gibt im Dreistoffsystem Fe-Si-C die Gehalte der gesättigten Si-Martensite von Si und C an. Schmelzen, deren Zus. zwischen dieser Kurve der gesättigten Si-Martensite und dem Punkte des reinen Fe liegen, scheiden einen ungesättigten Si-Martensit ab. Liegt die Zus. einer Schmelze zwischen der Kurve der gesättigten Si-Martensite und jener Kurve univarianten Gleichgewichtes, so scheidet dieselbe primär einen gesättigten Si-Martensit ab, und die Erstarrung wird beendigt durch die sekundäre Kristallisation eines binären Gemenges, bestehend aus diesem gesättigten Si-Martensit und Si-Cementit. Die Analogie, welche übrigens die Kristallisation der Fe-Si-C-Legierungen mit derjenigen der Fe-C-Legierungen aufweist, zeigt sich auch bei den Umwandlungen im kristallisierten Zustande. Entweder tritt Graphitbildung ein, oder Si-Martensite zerfallen zu Si-Ferrit und Si-Martensit.

E. Heyn und O. Bauer[1] haben Versuche darüber angestellt, bei welcher Temp. die Graphitbildung im Roheisen beginnt, und über die Gschw., mit der sich die Graphitbildung bei weiter sinkender Temp. vollzieht. Es wurden also Versuche über die Temp. angestellt, bei welcher der Zustand der Unterkühlung aufgehoben zu werden beginnt. In Eisenlegierungen mit 1,2 bis 4,25 % Si und 2,7 bis 3,12 % C beginnt die Graphitausscheidung erst ungefähr 40° unterhalb der Erstarrungstemp. und hört bei ungefähr 900° fast vollständig auf.

Eine experimentelle Unters. über den Erstarrungs- und Schmelzvorgang von phosphorhaltigem Roheisen hat N. Gutowsky[2] durchgeführt. Im technischen P-haltigen Roheisen scheidet sich P

1) Stahl und Eisen **27**. 1565, 1621.
2) Metallurgie **5** 463.

Digitized by Google

infolge von Graphitbildung nicht als ternäres Eutektikum, sondern in Form des binären Phosphideutektikums aus. Beim Erhitzen schmilzt zuerst das binäre Phosphideutektikum bei ungefähr 980°; von 1000° ab beginnt die zementierende Wirkung des Graphits. Beim Abkühlen ist die Hauptmasse des Roheisens bei 1100° erstarrt. Die P-haltigen Teile erstarren bei der Erstarrungstemp. des binären Phosphideutektikums, bei 944°. Die Graphitbildung findet in dem Erstarrungsintervalle des binären Eutektikums (Mischkristalle + Cementit) statt.

Mit demselben Problem hat sich auch F. Wüst[1] befaßt. Die Temp. der beginnenden Erstarrung gesättigter Kohlenstoff-Eisenlegierungen wird durch Zusatz von P erniedrigt. 1 % P drückt die Erstarrungstemp. um ungefähr 27° herab. Diese Wirkung des P reicht aber nur bis 6,7 % P. Bei weiterem Zusatz steigt die Erstarrungstemp. wiederum. Durch Zusatz von P entsteht ferner in der Abkühlungskurve des Roheisens ein neuer Haltepunkt, dessen Lage bei 950° unabhängig vom P-Gehalte ist. Die Intensität dieses Haltepunktes wächst bis 6,7 % P. Auf weiteren P-Zusatz erfolgt eine Verminderung der Intensität. Bei 15 % P, der Verb. Fe_3P entsprechend, verschwindet dieser Haltepunkt. Der Perlitpunkt wird in seiner Lage durch einen P-Zusatz nicht verändert. Die Lsl. des Fe für C wird durch P-Zusatz erniedrigt. Dieselbe läßt sich durch eine Kurve darstellen, welche bei 6 % P einen Knick besitzt. Durch P wird in der mit C gesättigten Legierung ein leichtschmelzendes ternäres Eutektikum von der Zus. 6,7 % P, 2 % C und 91,3 % C vom Schmelzpunkt 950° erzeugt. Das Gefüge gesättigter Eisen-Kohlenstofflegierungen wird durch P-Zusatz in der Weise verändert, daß bis zu einem Gehalte von 6,7 % P ein neuer Bestandteil, das ternäre Eutektikum auftritt. Bei noch höheren P-Gehalten bis zu ungefähr 15 % P bemerkt man wachsende Mengen des freien Phosphids PFe_3.

Den Einfluß des Schwefels auf gesättigte Eisen-Kohlenstofflegierungen hat Donald M. Levy[2] untersucht, indem er zu Schmelzen mit 2,73 % steigende Mengen von reinem FeS hinzufügte, bei der der S-Gehalt schließlich 5 % betrug. Die Sättigungsgrenze für an C 2,73 proz. Eisen ist 0,9 % S. Levy führt aus, daß Fe-C-Legierungen eine Eisen-Carbidreihe darstellen und daß das graphithaltige System sich nicht direkt als solches abscheidet, sondern erst indirekt durch Zerfall des ausgeschiedenen oder sich ausscheidenden Carbids

1) Metallurgie 5. 73.
2) Ib. 5. 327.

Digitized by Google

entsteht. Letzteres ist stabil in Lsgg., zerfällt aber im freien Zustande besonders bei höheren Tempp. sehr leicht. Der Kohlenstoff kommt nach Levy im Fe nur als Carbid vor und scheidet sich auch als solches aus. In Si- und Mn-freiem Eisen tritt der S als FeS auf. Die Erstarrungstemp. des Eisens wird durch S erniedrigt und scheidet sich zuerst schwefelfrei aus. Von 1130° an scheidet sich ein ternäres Eutektikum von Cementit-Austenit-Ferrosulfid aus. Bei genügend langer Abkühlung pflegen die Komponenten des Eutektikums zusammenzufließen. In schwefelfreiem Eisen verläuft dieser Vorgang sehr schnell bei ungefähr 1130°. Der entstandene massive Cementit zerfällt bei diesen Tempp. und das Ergebnis ist graues Eisen. Die Ggw. von S im Eutektikum ruft zwischenliegende Schichten hervor, die zwar zusammenfließen können, die aber zwischen den Cementitkristallen Sulfidhäutchen zurücklassen. Sie verhindern die Vereinigung und somit den Zerfall des Carbids. Levy findet keinen Beweis für die Ansicht, daß die chem. Verb. zwischen Fe, C und S die Ursache ist, weshalb S die Lsg-fähigkeit des Fe für C vergrößert, sondern schreibt dies der rein physik. oder eher mechanischen Wirkung des Sulfids zu, wodurch die Erscheinung allerdings auch nicht klarer wird.

Auf eine Unters. von A. Zöllner[1], die sich mit der physik.-chem. Natur des Porzellans beschäftigt, kann hier nur hingewiesen werden. Es wird die Wechselwirkung von Feldspat, Quarz und Tonsubstanz bei der Temp. des Porzellanfeuers untersucht.

Ammoniumoxalat ist in Ammoniumcitratlsg. unlsl., während sich Calciumoxalat darin auflöst. E. J. van Itallie[2] hat dieses Verhalten phasentheoretisch aufzuklären versucht und gibt vorläufig die Ergebnisse der Unters. der ternären Systeme Zitronensäure-Wasser-Ammoniak und Zitronensäure-Wasser-Calciumoxyd bei 30°. Aus den Zustandsdiagrammen für 30° ergibt sich die Existenz des Mono- und Diammoniumcitrats, ferner des Monocalciumcitrats mit $2H_2O$ und des Dicalciumcitrats mit $4H_2O$.

A. Ladenburg und W. Hermann[3] glauben bei der Spaltung des Tetrahydrochinaldins mit Weinsäure einen Fall partieller Racemie aufgefunden zu haben.

Vierstoffsysteme und höhere Systeme. — Hierüber ist diesmal nur wenig zu berichten. F. A. H. Schreinemakers und

1) Chem. Ind. **31**. 212.
2) Z. anorg. Chem. **60**. 358.
3) Berl. Ber. **41**. 966.

Digitized by Google

W. C. de Baat[1] haben die Gleichgewichte des quaternären Systems $NaCl$-$BaCl_2$-$CuCl_2$-H_2O bei 30° untersucht. Die Vff. haben die Ergebnisse in ein Tetraeder eingetragen, dessen Ecken die vier Komponenten darstellen, und haben die drei den Salzen gegenüberliegenden Seiten auf die dem Wasser gegenüberliegende Seite projiziert. Man erhält so ein Diagramm, in welchem die drei Sättigungsflächen für NaCl. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ und $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ auftreten. Auf den drei Trennungslinien dieser Flächen hat man Lsgg., welche mit je zweien dieser Salze gesättigt sind. Die drei Sättigungslinien endlich schneiden sich in einem Punkte, der die mit sämtlichen drei Salzen gesättigte Lsg. darstellt. Irgendwelche Komplikationen treten bei diesem System nicht auf. Wohl aber bei dem von Schreinemakers[2] untersuchten System NH_4Cl-$BaCl_2$-$CuCl_2$-H_2O, da sich hier ein Doppelsalz $CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$ zu bilden vermag.

Derselbe Vf.[3] untersuchte auch die Systeme: H_2O-C_2H_5OH-CH_3OH-$NH_4 \cdot NO_3$, H_2O-C_2H_5OH-CH_3OH-KNO_3, H_2O-C_2H_5OH-$NH_4 \cdot NO_3$-$AgNO_3$, H_2O-C_2H_5OH-$AgNO_3$-KNO_3, H_2O-C_2H_5OH-$C_6H_5 \cdot COOH$-$C_6H_5 \cdot COONH_4$, H_2O-C_2H_5OH-$(NH_4)_2SO_4$-$MnSO_4$. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen, ebenso für das System:[4] $CuSO_4$-$(NH_4)_2SO_4$-Li_2SO_4-H_2O, welches derselbe Vf. bearbeitet hat.

Löslichkeit. — Während die Lsl-beeinflussung eines gelösten Nichtelektrolyten durch Zusatz eines Salzes wiederholt eingehend untersucht worden ist, kennt man über den umgekehrten Fall nur wenig. V. Rothmund[5] hat daher den Einfluß eines Nichtelektrolyten auf ein gelöstes Salz studiert und sich auf verd. Lsgg., d. h. auf wenig lsl. Salze beschränkt, weil man bei leichtlsl. Stoffen keine allgemeinen und einfachen Gesetzmäßigkeiten erwarten kann. Da nach den früheren Unterss. der Zusatz eines Elektrolyten auf die Lsl. eines Nichtelektrolyten erniedrigend wirkt, da ferner die Lsl-beeinflussung eine gegenseitige ist, so kann man auf Grund dieser Gegenseitigkeit erwarten, daß der Zusatz eines indifferenten Stoffes in der Regel erniedrigend auf die Lsl. eines Salzes wirkt, daß ferner die Reihenfolge, in der die versch. Zusätze wirken, bei versch. Salzen die gleiche bleibt, und endlich, daß diejenigen Salze

1) Chem. Weekblad **5**. 801.
2) Ib. **5**. 847.
3) Verslag K. Akad. Wetensch. **16**. 843.
4) Ib. **17**. 136.
5) Z. f. Elektroch. **14**. 532.

Digitized by Google

die stärkste Beeinflussung erfahren, welche selbst am stärksten aussalzend wirken.

Die relative Lsl-erniedrigung erwies sich nicht genau als proportional der Konz. des Zusatzes, sondern ist in verd. Lsgg. größer, als bei einfacher Proportionalität zu erwarten wäre. Dagegen lassen sich die Versuche durch eine logarithmische Formel sehr gut darstellen, die ja auch theoretisch besser zu begründen ist, als eine lineare Beziehung. Es ist also $\frac{1}{n} \ln \frac{l_0}{l}$ für versch. Konzz. eines Zusatzes konstant, wenn n die mol. Konz. des Zusatzes, l_0 die Lsl. des Salzes in Wasser, l in der Lsg. bedeutet. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die darin enthaltenen Zahlen bedeuten den mit 100 multiplizierten angegebenen logarithmischen Ausdruck; sie sind also bei kleineren Konzz. genau und unter den gewählten Bedingungen annähernd die proz. Änderungen der Lsl. durch einen Zusatz von einfach molarer Konz. Die Zahlen sind beim Lithiumkarbonat Mittelwerte, in den andern Fällen sind sie aus dem Wert für halbmolare Konz. des Zusatzes berechnet.

Substanz	Li_2CO_3	Ag_2SO_4	$KBrO_3$	CO_2
CH_3OH	19,8	21,9	15,8	
C_2H_5OH	33,7			
C_3H_7OH	41,8			
$C_5H_{11}OH$ (tert.)	63,1	54,3	40,3	
CH_3COCH_3	42,5	39,1	24,7	
HCHO	9,5			
$(C_2H_5)_2O$	52,2			
Glykol	14,2	11,2	14,2	
Mannit	−10,7	−21,0	12,2	23,9
Traubenzucker	−6,6	−11,7	7,5	20,6
Rohrzucker	5,5			29,1
Glyzerin	9,4	3,5	12,7	
Harnstoff	4,6		−1,5	3,0
Dimethylpyron	54,6			
Ammoniak	14,1			
Diäthylamin	56,1			
Pyridin	44,5			
Piperidin	50,6			
Urethan	41,0	36,9	20,9	0,9
Acetamid	20,9			−0,4
Antipyrin	69,7			3,8
Thioharnstoff	10,4			4,2
Acetonitril	34,5			
Mercuricyanid	−4,2			

Digitized by Google

Es ergeben sich, wie man sieht, recht erhebliche Änderungen der Lsl., deren Betrag von der Natur des Zusatzes sehr stark abhängt. Für Alkohole und Aceton, sowie für die org. Basen sind erhebliche Erniedrigungen von annähernd gleicher Größenordnung beobachtet worden, kleine dagegen für Harnstoff und namentlich für alle hydroxylreichen Stoffe; hier tritt teilweise sogar eine Erhöhung ein.

Die Erhöhung der Lsl. beim Mannit und Traubenzucker dürfte kaum den sauren Eigenschaften dieser Stoffe zuzuschreiben sein. Hierauf weist auch Löb hin, der eine direkte chem. Bindung annimmt, derart, daß eine Hydroxylgruppe + CO_2 in die Form —O-COOH übergeht. Abegg wiederum hat mehr eine Hydratbildung und ähnliche komplexe Verbb. im Sinne. Beim Merkuricyanid aber ist es wahrscheinlich, daß die Lsl-erhöhung auf einen chem. Vorgang, Bildung von Oxycyanid oder ähnliches, zurückzuführen ist. Die Lsl-erniedrigung durch NH_3 ist von mittlerer Größe, so daß man zwischen NH_3 und z. B. Li_2CO_3 keine Komplexbildung annehmen kann, wie es von Abegg und Riesenfeld[1] auf Grund des verminderten NH_3-Partialdruckes über einer Lithiumsalzlsg. und aus ähnlichen Gründen von G. Geffcken[2] geschehen ist. Es liegen hier offenbar ähnliche Verhältnisse vor wie bei dem, dem Lithium so nahe stehenden Magnesium, und die von Geffcken untersuchte Erhöhung der Lsl. des Li_2CO_3 durch Ammoniumsalze erklärt sich durch die infolge der Hydrolyse aus den Ammoniumsalzen abgespaltene Säure.

Mit den Lsl-beeinflussungen haben sich auch G. Kernot, E. d'Agostino und M. Pellegrino[3] beschäftigt. Sie bringen zuerst eine Übersicht über die neueren Arbeiten über dieses Thema. Ihre eigenen Unterss. sind rein experimenteller Natur und erstrecken sich nicht nur auf verd. Lsgg., sondern auch auf konz. Lsgg., bei denen die bisherigen Theorien nicht mehr gelten. In der vorliegenden Unters. wird die Lsl-beeinflussung zweier stark diss. Elektrolyte, des NH_4Cl und des KCl, auf $BaCO_3$ und $Ca(OH)_2$ untersucht. Zur Bestimmung des Gehaltes der konz. Lsgg. an $BaCO_3$ usw. werden besondere Methoden ausgearbeitet, die im Original nachgesehen werden mögen.

Die Lsl. des $Ca(OH)_2$ wird durch KCl anfangs erhöht, geht dann durch ein Maximum, erreicht dann bei einer Konz. von 4 g-

1) Z. physik. Chem. **40**. 106 (1902).
2) Z. anorg. Chem. **43**. 197 (1905).
3) Gaz. chim. **38**. I, 532.

Digitized by Google

Mol. in 1000 g Lsg. den ursprünglichen Wert in reinem Wasser wieder, um dann noch unter diesen herunter zu sinken.

Die Lsl. des $BaCO_3$ steigt mit dem NH_4Cl-Gehalte der Lsg., und zwar anfangs stark, dann schwächer und gegen Ende wieder stark. Vielleicht handelt es sich hierbei um die Bildung eines NH_4-Ba-Doppelchlorids. Die Änderung der Lsl. des NH_4Cl durch $BaCO_3$-Zusatz stellt sich durch eine Kurve dar, die der ersteren vollständig in reziproker Form entspricht. Den Unterschied in den $Ca(OH)_2$- und $BaCO_3$-Kurven glauben die Vff. durch den Hinweis auf die größere Lsl. des Calciumhydroxyds erklären zu können. Die Kurven zeigen ferner, daß das K-Ion die Lsl. viel stärker als das NH_4-Ion herabdrückt. Die Vff. haben übrigens auch Messungen der Leitf. der versch. Mischungen durchgeführt, ohne die Ergebnisse, ebensowenig wie die Lsl-bestimmungen, irgendwie zu theoretischen Betrachtungen und Schlußfolgerungen verwerten zu können.

Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt für ein binäres Salz bekanntlich die Gleichung $\frac{C_K \cdot C_A}{C_{KA}} = \text{konst.}$, und in Ggw. des festen Bodenkörpers muß $C_{KA} = \text{konst.}$ sein, so daß das Lsl-produkt $C_K \cdot C_A$ in solchen Fällen ebenfalls konst. sein muß. Für starke Elektrolyte ist nun aber die erste Gleichung durchaus nicht erfüllt, vielmehr wächst die linke Seite mit steigender Konz. Wie nun Arrhenius gefunden hat, bleibt bei Zusatz von gleichionigen Salzen die Konz. des ungespaltenen Anteils nicht konstant, sondern nimmt in konz. Lsgg., ab, ebenso wie z. B. die Gase in Elektrolytlsgg. eine Lsl-erniedrigung erfahren. Es wäre nun möglich, daß diese beiden entgegengesetzt wirkenden Einflüsse sich gerade kompensieren, so daß das Lsl-produkt konstant bleibt, ohne daß die beiden oben erwähnten Gleichungen zutreffen. Aus einigen Neuberechnungen der Versuche von Arrhenius über die Lsl-beeinflussung von fettsauren Silbersalzen durch gleichionige Na-Salze und der Versuche von Nernst über die Lsl. des Silberacetates in Ggw. von Silbernitrat oder von Natriumacetat glaubt J. Stieglitz[1] einen Beweis für seine oben dargelegten Ansschauungen entnehmen zu können.

P. Rohland[2]) hat früher die Regel aufgestellt, daß bei der Hydratation des Hemihydrates des Calciumsulfates Lsl-vermehrung durch Zusätze und Beschleunigung der Hydratationsgschw., Lsl-

1) J. Am. Chem. Soc. **30**. 946.
2) Z. f. Elektroch. **14**. 421.

Digitized by Google

verminderung und Verzögerung der letzteren in Parallelismus stehen und ursächlich zusammenhängen. Er bringt zu dieser Regel über den Zusammenhang zwischen der Änderung der Lsl. und derjenigen der Hydratationsgschw. eine Reihe von qualitativen Belegen. Die Lsl. des Gipses wird durch geringe Konzz. von Sulfaten, wie Na_2SO_4, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$, dem Massenwirkungsgesetz entsprechend erniedrigt, durch höhere Konzz. erhöht.

Voraussichtlich ist diese Lsl-vermehrung durch Bildung komplexer Ionen bedingt. Die Lsl-erhöhung durch Schwefelsäure wird auf die Bildung der Ionen HSO_4' nach dem Schema $SO_4'' + H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,HSO_4'$ zurückgeführt; infolgedessen findet Beschleunigung der Hydratationsgschw. statt. Worauf die Lsl-erhöhung durch NaCl in verd. Lsgg. beruht, ist noch nicht festgestellt. Der physik.-chem. Vorgang beim „Abbinden" des Gipses ist nun folgender: Die Lsl. des Hemihydrates ist nach Marignac viel größer als die des Dihydrates. Die Hydratation erfolgt nicht zwischen dem festen Hemihydrat und dem Wasser, sondern zwischen dem gelösten und dem letzteren. Wird eine Substanz a hinzugesetzt, die die Lsl. des Hemihydrates vermehrt dadurch, daß eins der Ionen, $Ca^{..}$ oder SO_4'', aus der Lsg. entfernt wird, sei es durch Salzbildung wie beim Rohrzucker oder durch Komplexbildung wie bei der verd. H_2SO_4, so wird das zusammengesetzte Gleichgewicht gestört, das besteht zwischen den Stoffen ($Ca^{..}$, SO_4'', $[CaSO_4]$, $CaSO_4 \cdot 1^1/_2\,H_2O$ fest, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ gelöst, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ fest); es erfolgt demnach raschere Auflsg. des Hemihydrates als in reinem Wasser. Ist dann seine Hydratation in der Lsg. erfolgt, so ist diese in bezug auf das gebildete Dihydrat übersättigt, dieses scheidet sich wegen seiner größeren Unlsl. rasch ab; die Lsg. kann von neuem Hemihydrat aufnehmen usw. Daher geschieht die Beschleunigung der Hydratationsgschw. durch Substanzen, welche die Lsl. erhöhen. Ganz entsprechend ist die verzögernde Wirkung von Stoffen, welche die Lsl. des Hemihydrates erniedrigen.

Im Anschluß an die Diskussion zu dem Vortrage V. Rothmunds über Lsl-beeinflussung bringt C. S. Hudson[1] eine Auseinandersetzung über die Lsl-beeinflussung durch Hydratbildung in Lsg. Löwenherz fand, daß die Lsl. des wasserfreien Na_2SO_4 bei 32° durch Ggw. von Harnstoff in der Lsg. beträchtlich vermindert wird, daß dagegen die Lsl. des $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ bei derselben Temp. etwas erhöht wird. Aus diesen Erscheinungen kann

1) Z. f. Elektroch. **14**. 421.

Digitized by Google

man nach der Rothmundschen Formel über gegenseitige Lsl-beeinflussung schließen, daß die Lsl. von Harnstoff in Lsgg. des Dekahydrats vermehrt, in Lsgg. des Anhydrids aber vermindert werden kann. Da aber die Lsgg. dieser beiden Salze in bezug auf ihre physik. und chem. Eigenschaften identisch sind, so kann ihr Einfluß auf die Lsl. des Harnstoffs im Gegensatz zu der oben gemachten Folgerung nicht versch. sein. Hier liegt also ein direkter Widerspruch zwischen der Rothmundschen Formel und dem Experiment vor. Dieses Beispiel ist nicht außergewöhnlich oder vereinzelt; denn man kann nachweisen, wenn man diese Lsl-beeinflussungen vom Standpunkte einer Hydratation der gelösten Stoffe durch das Lsg-mittel auffaßt, daß der Einfluß fremder Beimengungen in der Nähe der Übergangstempp. aller Hydrate notwendigerweise in allen Fällen zu ähnlichen Widersprüchen gegen die Rothmundsche Formel führen muß. Abegg und später Hudson haben die Beeinflussung der Lsl. auf die Existenz von Hydraten in den Lsgg. zurückgeführt.

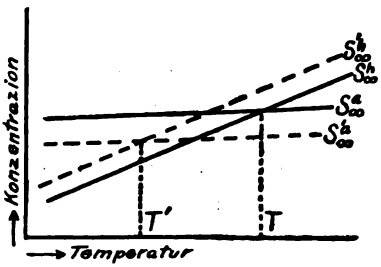


Fig. 10.

Mit Hilfe des nebenstehenden Diagrammes (Fig. 10) sollen die Lsl-kurven eines Hydrates und eines Anhydrids, die sich beider Umwandlungstemp. T schneiden, betrachtet werden. Wird in der bei T^0 gesättigten Lsg. eine fremde Substanz aufgelöst, so wird deren Dampfdruck geringer, der Übergangspunkt verschiebt sich nach T'. Die Lsl-kurven müssen sich nun ebenfalls bei T' schneiden. Hierzu ist es erforderlich, daß die Lsl. wenigstens des einen Stoffes sich ändert. Im Gegensatz zu H. Goldschmidt, der die Lsl. des Anhydrids ungeändert ließ, nimmt Hudson eine Beeinflussung beider Lsll. an.

Wenn die wahre Lsl. des Anhydrids mit S_0^a und die Konz. des Hydrates, welche in der reinen Lsg. im Gleichgewicht mit diesem Anhydrid ist, mit C_h bezeichnet wird, so kann die experimentelle Lsl. des Anhydrids, wie sie die Kurve S_x^a darstellt, $S_\infty^a = S_0^a + C_h$ geschrieben werden. Nun ist das Verhältnis $\frac{C_h}{S_a^a}$ = konst. p^n, wo p der Dampfdruck der Lsg. ist. Vermindert man also p durch Zufügung eines fremden Stoffes zu der Lsg., so muß das Verhältnis $\frac{C_h}{S_0^a}$ abnehmen. Da aber S_0^a durch Anwesenheit von

Digitized by Google

Anhydrid als feste Phase konstant ist, so muß C_h auf C_h' fallen. Die experimentelle Lsl. des Anhydrids in einer Lsg. der fremden Substanz ist also $S'^a_\infty = S^a_0 + C'_h$, und es ist $S'^a_\infty < S^a_\infty$, da $C'_h < C_h$. Mit anderen Worten: Es ist vorauszusehen, daß die Lsl. solcher Anhydride, die in Lsg. Hydrate bilden, durch Zufügung fremder Substanzen vermindert werden wird. Ferner ergibt sich, daß dieselbe Ursache, die eine Lsl-verminderung des Anhydrids bewirkt, eine Lsl-zunahme des zugehörigen Hydrats hervorruft.

Die Thermodynamik verd. Lsgg., bei denen die Gültigkeit der Gasgesetze inkl. des Daltonschen Gesetzes vorausgesetzt wird, führt zu dem Schluß, daß die Lsl. derjenigen Anhydride, die in Lsg. Hydrate bilden, durch den Zusatz fremder Stoffe herabgesetzt wird, und daß die Lsl. von Hydraten im allgemeinen zunehmen wird, obgleich hierbei Ausnahmen vorherzusehen sind. Solange die Unterss. über Lsl-beeinflussung sich, wie bei Rothmund, nur auf anhydrische Substanzen beziehen, muß man erwarten, daß die Lsl-abnahme vorherrscht und daß Rothmunds Formel für die gegenseitige Lsl-beeinflussung sich qualitativ bewährt. Dies ist aber keine Bestätigung der allgemeinen Gültigkeit der Rothmundschen Formel und ihrer theoretischen Unterlagen, denn seine Theorie setzt die Ungültigkeit des Daltonschen Gesetzes für die Lsgg. voraus; aber die Hydratationstheorie, die, im Gegensatz zu Rothmund, Daltons Gesetz als gültig betrachtet, erklärt, wie oben gezeigt wurde, die an Anhydriden beobachteten Lsl-erscheinungen ebensogut als Rothmunds Formel und stimmt ferner auch noch mit den Vorgängen bei der Lsl. von Hydraten, welche der Rothmundschen Formel widersprechen. Man muß nicht notwendig Abweichungen vom Daltonschen Gesetz annehmen, um die Lsl-beeinflussungen bei Anhydriden zu erklären, denn sie ergeben sich mathematisch aus der gewöhnlichen Theorie der verd. Lsgg. als die Folge der Hydratationsverschiebung der gelösten Substanzen, welche der Zusatz fremder Substanzen zur Lsg. hervorruft. Diese Hydratationstheoriesagt keine gegenseitigen Lsl-beziehungen voraus, wie Rothmunds Formel, und erklärt die Lsl-wirkungen durch eine ganz andere Ursache, nämlich durch die Existenz von Hydraten in Lsg.

Die Lsl. des Jods in reinem Wasser haben H. Hartley und N. Ph. Campbell[1] durch Schüttelversuche und Titration bestimmt. In 1000 g Wasser waren

1) J. Chem. Soc. Lond. **93**. 741.

Digitized by Google

bei 18°	0,2765 g Jod
„ 25°	0,3395 g „
„ 35°	0,4661 g „
„ 45°	0,6474 g „
„ 55°	0,9222 g „

Aus der Abhängigkeit der Lsl. des Jods von der Temp. wurde dann die mol. Lsg-wärme des Jods in Wasser berechnet. Mit Hilfe der Zahlen von Baxter, Hickey und Holmes für die mol. Verdampfungswärme des Jods ergab sich dann die mol. Verdampfungswärme des Jods aus der Lsg.

Temp.	Mol. Lösungswärme	Mol. Verdampfungswärme aus der Lsg.
21,5°	5,09 Kal.	10,01 Kal.
30°	5,82 „	9,28 „
40°	6,44 „	8,66 „
50°	7,38 „	7,72 „

M. Cingolani[1] hat versch. Hydrate des Ceroseleniats dargestellt und ihre Lsl. in reinem Wasser gemessen. Die Zahlen bedeuten Gramm wasserfreies $Ce_2(SeO_4)_3$, die sich in 100 ccm Wasser lösen.

Temp.	$Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 11H_2O$	$Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 4H_2O$
0°	—	39,55
11,6°	37	—
12,6°	—	36,9
26,6°	33,84	—
28,8°	—	33,22
34,2°	33,15	—
45,6°	32,16	—
45,9°	—	31,89
60°	13,68	—
60,8°	—	13,12
78,2°	5,527	—
80,5°	—	4,56
91°	2,02	—
95,4°	1,536	—
98°	—	1,785
100°	—	2,513

Obwohl W. Stortenbecker[2] einwandsfrei durch Lsl-bestimmungen gezeigt hat, daß von den versch. Modifikationen des Rubi-

1) Atti R. Accad. Lincei Rom. (5) **17**. I, 254.
2) Jahrb. Elch. **14**. 79 (1907).

Digitized by Google

diumdichromats nur die trikline die beständige ist, hält G. Wyroubow[1] an seiner Ansicht fest, daß diese Modifikationen nebeneinander koexistieren können. Er will die Phasenregel nur auf solche Fälle angewendet wissen, wo die Unbeständigkeit der Formen eine Umwandlung ermöglicht. Gegenüber dieser wunderlichen Behauptung schreibt Stortenbecker[2] mit Recht, daß die beobachteten Erscheinungen nicht die geringste Veranlassung zu Zweifeln an der Gültigkeit der Phasenregel geben können, sondern eher Grund zu ihrer Ausdehnung und Vertiefung.

Mit der für die Analyse wichtigen Lsl. des Kaliumplatin-Chlorids haben sich E. H. Archibald, W. G. Wilcox und B. G. Buckley[3] beschäftigt. Die Gehaltsbestimmung erfolgte auf kolorimetrischem Wege, da als Lsgsmittel außer Wasser auch Alkohol und Gemische von Wasser und Alkohol verwendet wurden und da Gemische mit mehr als 30% Alkohol auf Kaliumplatinchlorid beim Eindampfen reduzierend wirken. Auf kolorimetrischem Wege lassen sich noch 0,0005 g K_2PtCl_6 in 100 ccm Wasser nachweisen. In folgender Tabelle sind die Mengen K_2PtCl_6 angegeben, die bei der betreffenden Temp. in 100 g Wasser gelöst sind.

Temp.	K_2PtCl_6	Temp.	K_2PtCl_6
2°	0,4812 g	59°	2,396 g
16°	0,6718 g	68°	2,913 g
25°	0,8641 g	78°	3,589 g
35°	1,132 g	92°	4,484 g
48°	1,745 g		

In folgender Tabelle ist die Lsl. des K_2PtCl_6 in 100 g Methyl- und Äthylalkohol versch. Konz. bei 20° angegeben.

Konz.	Methylalkohol	Äthylalkohol	Konz.	Methylalkohol	Äthylalkohol
0,00%	0,7742	0,7742	50,00%	0,0625	0,0491
5,00 „	0,535	0,491	60,00 „	0,0325	0,0265
10,00 „	0,412	0,372	70,00 „	0,0182	0,0128
20,00 „	0,2642	0,218	80,00 „	0,0124	0,0085
30,00 „	0,1831	0,134	90,00 „	0,0038	0,0029
40,00 „	0,1165	0,076	100,00 „	0,0027	0,0009

1) Bull. soc. chim. (4) **3**. 7.
2) Ib. (4) **3**. 481.
3) J. Am. Chem. Soc. **30**. 747.

Digitized by Google

Eine 8,2 proz. Isobutylalkohollsg. nimmt unter denselben Bedingungen 0,625 g K_2PtCl_6, eine gesättigte Isobutylalkohollsg. 0,318 g auf. In 100 g einer 1 n KCl-Lsg. sind bei 20° 0,0046 g K_2PtCl_6 enthalten. Eine Vermehrung des KCl-Zusatzes soll ohne weiteren Einfluß auf die Lsl. sein. Durch NaCl-Zusatz wird die Lsl. des K_2PtCl_6, im Gegensatz zum KCl, vermehrt. 100 g einer 0,05 n NaCl-Lsg. enthalten bei 16° 0,758 g K_2PtCl_6, einer 2 n NaCl-Lsg. aber 0,834 g dieses Salzes.

Um die widersprechenden Angaben über die Lsl. des Calciumhydroxyds in Wasser zu klären, haben G. T. Moody und L. Th. Leyson[1] die Versuchsbedingungen eingehend geprüft und gefunden, daß der Sättigungszustand von beiden Seiten her ziemlich langsam erreicht wird. Ferner wird der Kalkgehalt der Lsg. beim Filtrieren durch Papier leicht geändert. Sie vermeiden diese Fehler, bestimmen dann den Gehalt an $Ca(OH)_2$ titrimetrisch und finden, daß zum Auflösen von 1 g CaO folgende Wassermengen erforderlich sind.

Temp.	g Wasser	Temp	g Wasser
2°	768,5	40°	988,1
10°	786,8	50°	1083,0
15°	804,3	60°	1179,0
20°	826,4	70°	1274,8
25°	868,7	80°	1368,1
30°	908,2		

Zwischen 25° und 80° bildet diese Lsl-kurve eine gerade Linie. Warum die Vff. die Lsl. nicht in der üblichen Form, in Normalitäten o. dgl., angegeben haben, ist nicht ersichtlich.

Um die Lsl. des Hg in Wasser, verd. Schwefelsäure, verd. KOH, Benzol, Nitrobenzol und Alkohol zu demonstrieren, überschichtete A. Christoff[2] Hg in einem Exsikkator mit Wasser und brachte ein Schälchen mit 1 % Goldchloridlsg. hinein, die nach einigen Tagen reduziert wurde, so daß also das Quecksilber sich im Wasser gelöst hatte und dann verdampft war. Der Sauerstoff der Luft spielt hierbei keine Rolle. Ferner leitete Christoff mehrere Liter reinsten Wassers über eine gewogene Menge Quecksilber und glaubt durch Wägung eine Gewichtsabnahme feststellen zu können.

1) Proc. Chem. Soc. **24**. 202; J. Chem. Soc. **93**. 1767.
2) Z. physik. Chem. **63**. 346.

Digitized by Google

Die angegebenen Zahlen zeigen eine Differenz von 0,09 mg, dürften also wohl kaum als Beweis gelten.

Eine Unters. von R. Marc[1] über den Alaun, in welcher auch die Lsll. bestimmt wurde, sei nur erwähnt, da die erhaltenen Ergebnisse unzuverlässig sind. Denn der verwendete Alaun war nach einer späteren Mitteilung[2] durch Rubidium stark verunreinigt.

Mit der gegenseitigen Lsl. der Piperidine mit Wasser hat sich Otto Flaschner[3] in der Hoffnung beschäftigt, ebenso wie im System Nikotin-Wasser auch hier geschlossene Lsl-temp-kurven zu erhalten. Piperidin und Wasser mischen sich zwischen 0° und 250° in allen Verhältnissen, besitzen also nach der Timmermannsschen Theorie einen „neg." geschlossenen Ring. Da die kritischen Lsg-tempp. durch Zusatz eines dritten Stoffes proportional dessen Konz. erniedrigt, bzw. erhöht werden, konnten die hypothetischen Werte durch Zusatz von KCl-Lsgg. zu —22° und 277° extrapoliert werden. Beim Methylpiperidin wurde eine fast geschlossene Lsl-kurve erzielt. Die untere kritische Lsg-temp. beträgt 48,3°, die kritische Konz. 23 % Base. Beim Äthypiperidin sind die entsprechenden Werte 7,45° und 27 % Base. Die kritische Lsg-temp. des n-Propylpiperidins scheint bei —20° zu liegen.

Derselbe Vf. hat in Gemeinschaft mit B. Mc Ewen[4] die gegenseitige Lsl. von 2-Methylpiperidin und Wasser bestimmt und im Konz-temp-diagramm einen vollständigen Lsl-ring erhalten. Der untere kritische Lsg-punkt liegt bei 79,3° und 19,4%, der obere bei 227° und 20,1 bis 28,3% Base. Für 72,3% liegt die Lsg-temp. bei 165°, für 6,8% bei 170°.

Das Pinakolin ist nach L. Delange[5] in Wasser keineswegs unlsl. Rektifiziertes Pinakolin vom Siedepunkte 105,6 bis 106,0° löst sich in Wasser von 15° zu 2,32%, völlig reines Pinakolin zu 2,44%. Durch einen Zusatz von Aceton wird die Lsl. beträchtlich erhöht. Bei 15° löst sich ein Teil Pinakolin in 28,8 Teilen einer 20proz., in 16,5 Teilen einer 33proz., in 11,0 Teilen einer 50proz., in 7,0 Teilen einer 60proz. Acetonlsg.

Nach G. Charpy[6] nimmt die Lsl. des Graphits im Eisen mit der Temp. regelmäßig ab und beträgt in reinem Eisen bei 1000° nur noch 1%.

---

1) Z. anorg. Chem. **60**. 193.
2) Ib. **60**. 459.
3) Z. physik. Chem. **62**. 493.
4) J. Chem. Soc. Lond. **93**. 1000.
5) Bull. soc. chim. France [4] **3**. 910.
6) C. r. **145**. 1277.

Digitized by Google

Daß sich Graphit in festem Eisen zu lösen vermag, sucht C. Benedicks[1] durch folgenden Versuch zu beweisen. Er hat Graphit und reines Eisen 1 bis 2 Stunden auf 940° erhitzt und dann die typischen Gefügebestandteile des kohlenstoffhaltigen Stahles beobachten können, nämlich Martensit, Troostit, Sorbit und Perlit.

O. Hauser und Fr. Wirth[2] haben Lsl-studien an den Oxalaten der seltenen Erden begonnen, die in analytischer Hinsicht von Wichtigkeit sein können. Sie berichten über die Lsl. von Lanthan-, Cero- und Samariumoxalat in verd. Schwefelsäure, in Oxalsäure und in Gemischen beider. In 100 g der Lsgg. waren bei 25° enthalten:

In 0,1 n H_2SO_4	0,0208 g La_2O_3	0,0136 g Ce_2O_3	0,0058 g Sm_2O_3
„ 0,5 „	0,0979 „	0,0524 „	0,0313 „
„ 1,0 „	0,2383 „	0,1140 „	0,0627 „
„ 1,445 „	—	0,1764 „	0,1114 „
„ 1,5 „	0,3190 „	—	—
„ 2,0 „	0,4417 „	—	—
„ 2,39 „	0,5543 „	0,3083 „	0,1914 „
„ 2,80 „	—	—	0,2401 „
„ 3,20 „	0,7632 „	—	—
„ 3,22 „	—	0,4464 „	—
„ 4,30 „	—	0,6777 „	—
In 0,1 n Oxalsäure	unwägbar „	0,0020 „	unwägbar „
„ 0,5 „	—	0,0083 „	—
„ 1,0 „	0,00032 „	0,0004 „	0,00021 „
„ 3,2 „	0,00045 „	0,0019 „	—

Durch Anwendung von 0,5 n Oxalsäure und wachsenden Mengen H_2SO_4 wird die Lsl. wesentlich herabgedrückt, steigt aber etwas, besonders beim La und auch beim Ce mit zunehmender H_2SO_4-Konz.

Vor längerer Zeit hatte Fr. Kohlrausch[3] über gesättigte wäss. Lsgg. slsl. Salze berichtet, deren Konzz. er durch Leitfmessungen bestimmt hatte. Derselbe Vf. berichtet jetzt[4] über die gelösten Mengen mit ihrem Temp-gang. Die Lsl. ist definiert als die in der Vol-einheit der Lsg. gelöste Menge, nachdem die Lsg. auf ihr Vol. bei 18° gebracht worden ist. Dies liegt in der praktisch immer gebrauchten Definition des Temp-koeff. der Leitf.,

1) Metallurgie **5**. 41.
2) Z. analyt. Chem. **47**. 389.
3) Z. physik. Chem. **44**. 197.
4) Ib. **64**. 129.

Digitized by Google

die ja keine Rücksicht darauf nimmt, daß die Lsg. bei anderer Temp. eigentlich eine etwas andere Vol-konz. hat. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse, in mg im Liter ausgedrückt.

BaF_2		SrF_2		CaF_2		Flußspat	
9,50°	158_5	0,26°	$113_{,5}$	17,48°	16,2	0,05°	13,1
17,23°	160_3	17,38°	$117_{,1}$	18°	16,3	16,08°	14,8
18°	160_5	18°	$117_{,3}$	26,11°	17,2	17,28°	15,0
25,75°	161_5	27,39°	$119_{,3}$			18°	15,0
						26,59°	$16_{,6}$
						40°	$16_{,7}$

MgF_2		PbF_2		AgCl		TlCl	
0,3°	$90_{,4}$	8,99°	598	1,55°	0,56	9,54°	2270
18°	$87_{,4}$	17,63°	640	4,68°	0,66	17,70°	3029
27°	$84_{,1}$	18°	641	9,97°	0,89	18°	3063
		26,61°	681	17,51°	1,31	25,76°	3972
				18°	$1,34_4$		
				25,86°	$1,93_5$		
				34,12°	2,74		

TlBr		TlJ		$AgJO_3$		$Pb(JO_3)_2$	
0,13°	238	9,90°	$36,2_8$	9,43°	27,5	9,17°	13,4
9,37°	289	18°	$56,2_1$	18°	38,5	17,1°	17,3
18,00°	$423_{,3}$	18,08°	$56,4_5$	18,37°	39,1	18°	17,8
25,68°	579	26,02°	$84,7_4$	26,60°	53,9	25,77°	23,0

$BaSO_4$		Schwerspat		$SrSO_4$		Cölestin	
0,77°	1,71	3,35°	2,07	2,85°	113,3	3,27°	113,6
17,90°	2,30	17,65°	$2,6_2$	10,18°	113,5	17,69°	114,3
18°	2,30	18°	$2,6_4$	17,38°	114,3	18°	114,3
26,75°	2,66	33,27°	$3,2_9$	18°	114,3	32,50°	114,9
				32,26°	114,3		

Gips		$PbSO_4$		$BaCrO_4$		Ag_2CrO_4	
0,51°	1824	0,37°	$33,_4$	−0,88°	$2,0_4$	0,26°	$14,_2$
9,94°	1913	3,5°	$35,_4$	16,07°	$3,3_7$	14,82°	$22,_{15}$
14,56°	1979	17,0°	$40,_4$	17,42°	$3,4_8$	17,07°	$24,_{13}$
18°	2023	18°	$40,_7$	18°	$3,5_3$	18°	$25,_{12}$
18,22°	2024	33,2°	$43,_7$	28,08°	$4,3_6$	30,76°	36
25,15°	2070					37,3°	$43,_5$
31,49°	2086					75°	84

Digitized by Google

$BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$		$BaC_2O_4 \cdot 3^1/_2 H_2O$		$BaC_2O_4 \cdot xH_2O$		SrC_2O_4	
3,0°	51,9	2,07°	$55_{,8}$	0,08°	49,9	1,35°	32,8
5,47°	57,5	4,2°	59	2,46°	53,0	15,9°	44,4
11,28°	69,3	16,1°	$96_{,2}$	9,62°	61,9	18°	46,1
17,9°	84,8	17,8°	$104_{,5}$	15,04°	69,9	31,7°	57,5
18°	85,1	18°	$105_{,0}$	17,54°	74,8	37,3°	61,9
23,3°	98,7			18°	75,5		
28,4°	112,4			27,02°	91,0		
				33,73°	101,8		

$CaC_2O_4 \cdot H_2O$		$ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$		$CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$		$Ag_2C_2O_4$	
0,46°	4,02	9,76°	5,7	11,13°	$28_{,8}$	9,72°	$26_{,5}$
9,32°	4,91	17,92°	6,4	18°	$33_{,7}$	18°	$33_{,9}$
16,4°	5,40	18°	$6,4_1$	18,06°	$33_{,8}$	18,50°	$34_{,4}$
17,35°	5,44	26,15°	$7,1_5$			26,90°	$43_{,4}$
18°	5,54						
26,30°	6,21						
35,8°	7,19						

PbC_2O_4		AgBr		AgJ		Hg_2Cl_2
15,77°	$1,5_2$	21°	$0,10_8$	21°	$0,003_7$	2
18°	1,6					
22,0°	$1,7_2$					

HgJ_2 (rot)	$PbCrO_4$
0,3	0,1

Die relative Lsl. der Silbersalze der Halogenwasserstoffsäuren und der Rhodanwasserstoffsäure bestimmt A. E. Hill[1] aus den Gleichgewichtsmessungen in wäss. Lsg. bei 25° zu $C_{AgCl} : C_{AgCNS} = 0{,}0748$, $C_{AgBr} : C_{AgCNS} = 0{,}735$ und $C_{AgJ} : C_{AgBr} = 0{,}014$. Setzt man die Lsl. des Chlorsilbers bei dieser Temp. zu $1{,}6 \cdot 10^{-5}$, so ergibt sich die Lsl. des AgCNS zu $1{,}2 \cdot 10^{-6}$, des AgBr zu $9{,}8 \cdot 10^{-7}$, des AgJ zu $1{,}23 \cdot 10^{-8}$, in genügender Übereinstimmung mit den Werten anderer Forscher.

Nach A. Colson[2] löst sich roter P im Gegensatz zu den Angaben Schrötters weder in Terpentinöl noch in dessen in der Wärme entstehenden Polymerisationsprodukt.

1) J. Am. Chem. Soc. **30**. 68.
2) C. r. **145**. 1167.

Digitized by Google

Im Anschluß an die Unters. von A. Hamburger und R. Abegg[1] und an eine frühere von H. W. Foote über die Polyjodide der Alkalien haben H. W. Foote und W. C. Chalker[2] diese Unters. wieder aufgenommen. Sie bestimmten die Lsl. wechselnder Gemische von Jod und Alkalijodid in Wasser, analysierten die Lsg. und diesmal auch den Bodenkörper. Nach ihren Ergebnissen existieren bei 25° die schon von früheren Forschern beschriebenen Verbb. KJ_3, RbJ_3, CsJ_3 und KJ_5 sowie das Abegg-Hamburgersche CsJ_2, während die von diesen angegebenen Verbb. RbJ_7, RbJ_9, CsJ_7 und CsJ_9 nicht nachgewiesen werden konnten.

Die Lsl. von Kaliumkarbonat, von Mangansulfat und von Ammoniumsulfat in Gemischen von Alkohol und Wasser hat E. Cuno[3] untersucht, ohne das Thema jedoch irgendwie erschöpfend zu behandeln, wie es an der Hand der Lehre von den heterogenen Gleichgewichten ohne Schwierigkeit möglich gewesen wäre. Leitf-bestimmungen an diesen Gemischen ergaben, daß sich das Maximum der Leitf., das bei Lsgg. von K_2CO_3 und von $MnSO_4$ in reinem Wasser auftritt, mit steigendem Alkoholgehalt zu Lsgg. mit sinkendem Salzgehalt verschoben wird. Die Leitf. nimmt mit wachsendem Alkoholgehalt bei gleichem Salzgehalt sehr rasch ab.

W. Herz hat seine Unters. über Lsl. in Lsgg-mittelgemengen gemeinschaftlich mit F. Kuhn[4] fortgesetzt und auf Mischungen von Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol ausgedehnt. Methyl- und Äthylalkohol beeinflussen sich durch Mischung nur verhältnismäßig wenig in ihrem Lsg-vermögen. Jedenfalls sind diese Beeinflussungen geringer als in den bisher untersuchten Fällen, bei denen die eine Komponente Wasser war. Während dies beim HgJ_2 und $HgBr_2$ gut zutrifft, ist diese Erfahrung beim $HgCl_2$ nicht eindeutig zu erkennen, weil hier Verbb. zwischen $HgCl_2$ und Methylalkohol bekannt sind und störend wirken. Es wurden ferner die Lsll. versch. Alkalisalze in diesen Gemischen und in solchen aus Methyl-Propylalkohol und Äthyl-Propylalkohol bestimmt, wobei sich vielfach die Lsl. additiv berechnen ließ, häufig aber auch nicht, was die Vff. auf chem. Rkk. zwischen Salz und Lsg-mittel, wie beim $HgCl_2$ und CH_3OH, zurückführen.

Die Lsll. der untersuchten Salze in den reinen Alkoholen bei 25° sind folgende, wobei die Zahlen die Millimole in 10 ccm Lsg. ausdrücken.

---

1) Jahrb. Elch. **13**. 99 (1906). 2) Am. Chem. J. **39**. 561.
3) Ann. Phys. (4) **25**. 346. 4) Z. anorg. Chem. **58**. 159; **60**. 152.

Digitized by Google

Stoff	Methylalkohol	Äthylalkohol	Propylalkohol
NaJ	42,14	23,43	16,09
NaBr	13,97	2,84	0,72
KJ	7,92	0,935	0,257
NH_4Cl	5,16	0,995	0,33
NH_4Br	10,03	2,60	0,97
$HgCl_2$	17,95	13,61	7,39
$HgBr_2$	13,96	6,34	3.83
HgJ_2	0,696	0,396	0,312
$Hg(CN)_2$	13,60	3,25	1,36

Bemerkenswert ist die Beobachtung der Vff., daß sie bei der Darst. versch. Quantitäten desselben Alkohols niemals zu denselben physik. Konstt. gelangen konnten, sondern daß stets minimale Unterschiede vorhanden waren. Dies dürfte jedoch wohl kaum in der Substanz, sondern nur in der Art der Darst. und Reinigung begründet sein.

Die Lsl. versch. org. Ammoniumjodide in Alkohol bei gewöhnlicher Temp. haben H. O. Jones und J. R. Hill[1] gemessen. In 100 g Alkohol lösen sich

1,1 g	Phenyldimethylmethyljodid			0,12 g	p-Bromphenyldimethylmethyljodid		
45,1 g	„	„	äthyl „	1,15 g	„	„	äthyl „
11,8 g	„	„	isopropyl „	3,30 g	„	„	isopropyl „
24,1 g	„	„	isobutyl „	5,69 g	„	„	isobutyl „
18,4 g	„	„	isoamyl „	2,38 g	„	„	isoamyl „
2,7 g	„	„	benzyl „				

Nach L. v. Szathmáry de Szachmár[2] löst sich Diphenylaminblau in Methylalkohol zu 0,385 %, in Äthylalkohol zu 0,23 %, in Amylalkohol zu 0,049 %, in Aceton zu 0,177 %, in Anilin zu 0,395 %, bei 23° gemessen. Triphenylpararosanilinchlorhydrat löst sich bei derselben Temp. in Methylalkohol zu 0,447 %, in Äthylalkohol zu 0,285 %, in Amylalkohol zu 0,11 %, in Aceton zu 0,19 %, in Anilin zu 0,518 %.

Eine Unters. von J. Freundlich[3] über die Lsl. von Kaliseifen versch. Fette in Alkohol sei hier nur erwähnt.

Bei einer Unters. über die Trennung des Lithiumchlorids von den Chloriden der anderen Alkalien und vom Bariumchlorid haben L. Kahlenberg und Fr. C. Krauskopf[4] auch die Lsl. des LiCl in

1) J. Chem. Soc. Lond. **91**. 2083.
2) Z. f. Farbenindustrie **7**. 215.
3) Chem. Revue Fett- und Harzindustrie **15**. 133.
4) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1104.

Digitized by Google

Pyridin und in einem Gemisch von 97 Vol-proz. Pyridin und 3 % Wasser bestimmt.

Lsl. des LiCl in wasserfreiem Pyridin.

Temp.	g LiCl in 100 g Lsg.	in 100 g Lsg-mittel	Temp.	g LiCl in 100 g Lsg.	in 100 g Lsg-mittel
8°	11,31	12,71	49°	11,43	12,90
20°	11,81	13,39	60°	11,38	12,84
28°	11,87	13,47	80°	11,71	13,27
40°	11,60	13,10	100°	13,01	14,98

Lsl. des LiCl in einem Gemisch von 97 Vol-proz. Pyridin und 3 Vol-proz. Wasser.

22°	12,50	14,31	58°	16,72	20,08
32°	13,79	15,98	72°	17,12	20,66
45°	15,58	18,46	97°	18,35	22,48

Bei 28° zeigt die Lsl. des LiCl in reinem Pyridin ein Maximum, das der Umwandlung des Bodenkörpers $LiCl \cdot 2C_5H_5N$ in $LiCl \cdot C_5H_5N$ entspricht.

J. Schroeder[1] hat die Lsl. des Kaliumchlorids in Pyridin-Wassergemischen bei 10° bestimmt.

Lgs-mittel: Wasser	+ Pyridin	100 g Lsg. enthalten: g KCl	Mol. KCl
100	0	23,79	0,3189
90	10	19,72—19,80	0,2643—0,2654
80	20	16,32—16,42	0,2188—0,2201
70	30	13,16—13,22	0,1764—0,1772
60	40	9,70—10,40	0,1300—0,1394
50	50	6,30— 6,38	0,0845—0,855
40	60	3,30— 3,37	0,0442—0,452
30	70	1,19— 1,30	0,0160—0,0174
20	80	0,21— 0,27	0,0028—0,0036
10	90	0,04— 0,038	0,0005
0	100	—	—

Die Lsl. von Calciumkarbonat in Kaliumchlorid- und in Kaliumsulfatlsgg. bei 25° haben F. K. Cameron und W. O. Robinson[2] bestimmt, und zwar in einer CO_2-freien und in einer CO_2-Atm. In K_2SO_4-Lsgg. ist $CaCO_3$ viel lsl. als in KCl-Lsgg. Eine Lsg. von der

1) J. pr. Chem. (2) **77**. 267.
2) J. Phys. Chem. **11**. 577.

Digitized by Google

$D_{25}^{25} = 1{,}021$ enthält 3,15 % K_2SO_4 und 0,0116 % $CaCO_3$; $D_{25}^{25} = 1{,}084$: 10,48 % K_2SO_4 und 0,0188 % KCl; $D_{25}^{25} = 1{,}024$: 3,90 % KCl und 0,0078 % $CaCO_3$; $D_{25}^{25} = 1{,}179$: 26 % KCl und 0,0060 % $CaCO_3$. Die Lsl-kurve des $CaCO_3$ in KCl-Lsgg. zeigt ein Maximum. Lsgg von höherer K_2SO_4-Konz. lösen mehr CO_2 als die entsprechenden KCl-Lsgg. In Lsgg. mit mehr als 2,98 % K_2SO_4 geht der Bodenkörper in Syngenit über.

J. M. Bell und W. C. Faber[1] haben sich mit der Lsl. des Gipses in Kupfersulfatlsgg. beschäftigt. In verd. $CuSO_4$-Lsgg. wird die Lsl. des Gipses herabgedrückt, in konz. $CuSO_4$-Lsgg. steigt sie dann wieder.

Versuche von E. E. Free[2] über die Lsl. von gefälltem, basischem Kupferkarbonat in wäss. CO_2-Lsgg. haben zu keinem klaren Ergebnis geführt.

Die Lsl. des Silberchlorids in Merkurinitratlsgg. haben B. H. Buttle und J. Th. Hewitt[3] bestimmt, indem sie die Menge des bei 25° aus wechselnden Mengen $Hg(NO_3)_2$, KNO_3, $AgNO_3$ und KCl bei konstantem Lsg-vol. sich abscheidenden AgCl ermittelten. Durch eine Erhöhung der HNO_3-Konz. wird die AgCl-Lsl., deren Tempkoeff. erheblich ist, vermindert. Zusatz äquivalenter Mengen $AgNO_3$ oder HCl bewirkt die Absch. derselben Menge AgCl. Dies läßt sich am besten durch die Annahme erklären, daß bei einem genügend großen Überschuß von $Hg(NO_3)_2$ das gesamte Chlor in Form von $HgCl'$-Ionen vorliegt. Aus dem Einfluß der HNO_3 auf die Lsl. des AgCl berechnet sich die Diss-konst. für $HgCl' \rightleftarrows Hg'' + Cl'$ zu $5{,}3 \cdot 10^{-8}$.

Die Lsl. des Silberjodids in Ammoniak von der Dichte 0,926 wurde von H. Baubigny[4] bei 16° zu 1 : 6000 bestimmt.

Ch. A. Kraus[5] hat sich mit der Lsl. von Metallen in flüssigem Ammoniak beschäftigt. Er findet, daß sich sämtliche Alkalien und Erdalkalien darin auflösen lassen. Li und Cs lösen sich auch in Methylamin, Li in Äthylamin und K in Äthylendiamin.

Bei der Auflsg. von Na in flüssigem NH_3 erhält man zwei miteinander nicht mischbare flüssige Schichten; die eine ist tiefblau, die andere bronzefarben. Bei —50° werden beide Phasen identisch. In der Lsg. tritt allmählich eine Rk. unter Bildung von

1) J. Physic. Chem. **11**. 637.
2) J. Am. Chem Soc. **30**. 1366.
3) J. Chem. Soc. Lond. **93**. 1405.
4) C. r. **146**. 1263.
5) J. Am. Chem. Soc. **29**. 1557.

Digitized by Google

Natriumamid ein. Bei der Elektrolyse einer Auflsg. von $NaPb_2$ in flüssigem NH_3 scheidet sich das Na kathodisch, das Pb anodisch ab. Dasselbe gilt von einer Na-Sn-Lsg.

In einer zweiten Abhandlung[1] berichtet Kraus über die Bildung von Verbb. zwischen Metallen und Ammoniak. Dampfdruckbestimmungen ergaben, daß im System $Li-NH_3$ keine Verbb. auftreten. Daher werden auch die von Joannis gefundenen Verbb. $NaNH_2$ und KNH_2 fraglich, während eine Verb. zwischen Calcium und $NH_3Ca(NH_3)_6$, Calciumhexammoniat, zu existieren scheint. In einer dritten Abhandlung[2] wird das Mol-gewicht der gelösten Metalle durch Messung der Dampfdruckerniedrigung des flüssigen NH_3 bestimmt. Die Na-Lsg. zeigt in 0,1 n-Lsgg. das normale Gewicht 23, in verd. Lsgg. ist es merkwürdigerweise kleiner, in konz. aber größer.

Die letzte Abhandlung[3] bringt Überführungsversuche.

Ein Fl-paar zeigt in der kritischen Gegend, die dadurch charakterisiert ist, daß zwei durch eine Trennungsfläche geschiedene flüssige Phasen zwar nicht mehr nebeneinander bestehen können, daß aber die Temp. nicht allzuweit von der Entmischungstemp. entfernt ist, und gleichzeitig die Konz. von der kritischen Konz. nicht allzusehr versch. ist, eine Reihe von Eigentümlichkeiten, von denen die kritische Trübung am auffallendsten ist. Die kritische Trübung besteht in einer eigentümlichen bläulichen Opaleszenz, durch welche die Lsg. in der kritischen Gegend eine gewisse Ähnlichkeit mit den kolloidalen Lsgg. zeigt. Bemerkenswert ist ferner das starke Schäumen, das ja auch wenigstens gewisse kolloidale Lsgg. charakterisiert, und der hohe Temp-koeff. der Zähigkeit. Auch bei einheitlichen Stoffen ist die Opaleszenz in der kritischen Gegend bemerkt worden. V. Rothmund[4] hat den Einfluß dritter Stoffe auf die kritische Trübung untersucht, indem er den Grad der Trübung mit gewissen trüben Gläsern von versch. Dicke verglich. Es konnte so nachgewiesen werden, daß die kritische Trübung bei Mischungen von Wasser mit Buttersäure durch zugesetzte dritte Stoffe eine Beeinflussung, und zwar je nach der Natur des zugesetzten Stoffes eine Vermehrung oder eine Verminderung erfährt. Dieser Einfluß ist indessen keine Salzwirkung, sondern es tritt auch z. B. beim Traubenzucker ein fast vollständiges Ver-

1) J. Am. Chem. Soc. **30**. 653.
2) Ib. **30**. 1197.
3) Ib. **30**. 1323.
4) Z. physik. Chem. **63**. 54.

Digitized by Google

schwinden der Trübung ein, während umgekehrt ein Zusatz von Naphtalin die Trübung sehr stark erhöht. Ein Parallelismus mit der Fällung der Kolloide durch Salze besteht nicht. Was nun den starken Temp-koeff. der inneren Reibung anbetrifft, der ein charakteristisches Kennzeichen der kritischen Gegend bildet, so findet sich derselbe auch hier bei den ternären Mischungen, und zwar in ungefähr dem gleichen Betrage wie bei der binären Mischung. Demnach ist das Verschwinden der kritischen Trübung nicht notwendig mit dem Verschwinden der Eigentümlichkeiten des kritischen Zustandes überhaupt verbunden und scheint eher auf optischen Ursachen zu beruhen. Die Ursache der kritischen Trübung ist zweifellos in der Heterogenität der Lsg. zu suchen. Dabei muß man mit G. Donnan[1] annehmen, daß die zweite flüssige Phase in Form äußerst kleiner Tröpfchen vorhanden ist, für welche dann die Oberflächenspannung nicht mehr konstant ist, sondern vom Krümmungsradius abhängig wird, sobald der letztere sehr kleine Werte hat. Ein weiteres Argument zugunsten der Auffassung der trüben Lsgg. als heterogener Gebilde ist in dem abnorm hohen Temp-koeff. der inneren Reibung zu erblicken. Zur Erläuterung werden die Unterss. von R. Schenck und Eichwald und von E. Bose herangezogen.

Die gegenseitige Lsl. von Terpentinöl und Dimethylsulfat hat M. Dubroca[2] durch Beobachtung der Schichtenbildung beim Erhitzen und Abkühlen bestimmt.

Dimethylsulfat	Temp. der Schichtentrennung
2,80 %	25,2°
5,28 „	50,3°
19,50 „	94,7°
50,22 „	108,2°
80,54 „	95,3°
93,99 „	38°

Die Lsl-kurve hat die Form einer Parabel. Der obere kritische Lsg-punkt liegt bei 50,50 % Dimethylsulfat und 108°.

Im vorigen Berichtsjahre war über eine Arbeit von Hüfner[3] berichtet worden, die sich mit der Lsl. von NO in den Sulfatlsgg. von Fe, Ni, Co und Mn beschäftigte. Francis L. Usher[4] findet

1) Chem. N. **90**. 139 (1904).
2) J. chim.-phys. **5**. 463.
3) Jahrb. Elch. **14**. 83 (1907).
4) Z. physik. Chem. **62**. 622.

Digitized by Google

nun aber, daß NO mit $FeSO_4$-Lsgg. reagiert, so daß die Versuche, die Natur der entstehenden Verbb. durch Gefrierpunktsbestimmungen aufzuklären, fehlschlugen. Er zeigt, daß NO durch $FeSO_4$-Lsgg. reduziert wird, und daß die Absorptionskoefff. des NO in reinem H_2O sich von Versuch zu Versuch ändern, da die Zus. des nach Winkler dargestellten und mit KOH gewaschenen NO sich ändert.

Flüssige Kristalle. — Die Diskussionen über die flüssigen Kristalle und kristallinischen Fll. wollen noch immer nicht zur Ruhe kommen. Zur Geschichte der flüssigen Kristalle hat O. Lehmann[1] eine Abhandlung veröffentlicht, in der er darauf hinweist, daß zwar F. Reinitzer als erster die trübe Schmelze und die Klärungstemp. beim Cholesterylbenzoat beobachtet habe, daß aber der Begriff des flüssigen Kristalles von ihm herühre, älter sei und andere Grundlagen gehabt habe. In einer Erwiderung[2] glaubt F. Reinitzer umgekehrt nachweisen zu können, daß O. Lehmann zu dem Begriff des flüssigen Kristalles erst auf Grund der Reinitzerschen Beobachtungen am Cholesterylbenzoat gekommen sei, dem allerdings O. Lehmann[3] nochmals energisch widerspricht.

Einige bisher übersehene Angaben über flüssige Kristalle bringt Th. Rotarski.[4]

Ebenso wie das Cholesterin liefert auch das ihm chem. nahe stehende Ergosterin nach P. Gaubert[5] Ester, die eine isotrope flüssige Phase zu bilden vermögen.

Einen sehr wertvollen Fund hat D. Vorländer[6] in einigen kristallinischen Fll. gemacht, die im Gegensatz zu den bisher bekannten nicht emulsionsartig trübe, sondern klar und durchsichtig, aber doppelbrechend sind. Unter dem Polarisationsapp. verhält sich die klare Fl-schicht wie ein klarer Dünnschliff, der aus einem einzigen durchsichtigen Quarz- oder Kalkspatkristall senkrecht zur Hauptachse geschnitten ist. Vorländer bringt in seiner inhaltreichen Abhandlung Betrachtungen über die mol. Gestalt der kristallinisch-flüssigen Substanzen, denen zufolge er den kristallinisch-flüssigen Zustand als eine Folge der langgestreckten mol. Gestalt zum Gebiet der Stereochemie rechnen will.

---

1) Annal. Phys. (4) **25**. 852.
2) Ib. (4) **27**. 213.
3) Ib. (4) **27**. 1099.
4) Berl. Ber. **41**. 1994.
5) C. r. **147**. 498.
6) Berl. Ber. **41**. 2033.

Digitized by Google

Auch E. Sommerfeldt[1] hat an flüssigen Kristallen im konvergenten Lichte Achsenbilder beobachten können, und zwar bei gewöhnlicher Temp. Hierzu eignet sich vor allem ölsaures Ammonium und Kalium. Das NH_4-Salz ist weit durchsichtiger als das K-Salz, und wegen dieses Umstandes ist das letzere nur in Mischungen mit dem NH_4-Salz verwertbar. Das reine Ammoniumsalz zeigt vollkommene Einachsigkeit, wenn es ohne Anwendung unnötigen Druckes auf den Objektträger aufgetragen wird; durch Druck sowie stärkeres Erwärmen wird aber bewirkt, daß die Schicht ein solches Achsenbild aufweist, wie es zweiachsige und senkrecht zur spitzen Mittellinie durchschnittene Kristalle zeigen. Die Größe der Doppelbrechung ist ungefähr ebenso groß wie bei den Feldspäten. Durch Beimischung von Kaliumoleinat kann die Stärke der Doppelbrechung so vergrößert werden, daß an diesen flüssigen Mischkristallen der erste farbige Ring mit sämtlichen Interferenzfarben erster Ordnung beobachtet werden kann.

Auf Grund der Vorländerschen Beobachtung klarer kristallinischer Fll. glaubt E. Bose[2], daß nun jede emulsionstheoretische Deutung der kristallinischen Fll. ausgeschlossen ist.

G. Wulff[3] hat einige Beobachtungen über kristallinische Fll. gemacht, aus denen er recht weitgehende Schlüsse zieht. Er hat Schmelzen von p-Azoxyzimtsäureäthylester, von p-Azoxyphenetol und von Cholesterylbenzoat unter dem Mikroskop langsam erstarren lassen. Die zunächst völlig isotrope Fl. bildet plötzlich doppeltbrechende Tröpfchen, die im Innern der Fl. entstehen und dann an der Oberfläche rasch zu einer Kruste zusammenfließen. Unter dieser doppeltbrechenden Kruste findet ein heftiges Zirkulieren der isotropen Fl. statt, wobei die Dicke der Kruste wächst. Dieses Zirkulieren hält Wulff für keine Wärmeerscheinung! Er schließt vielmehr, daß z. B. das p-Azoxyphenetol keine einheitliche Schmelze liefert, sondern aus einem Gemisch zweier isomorpher Stoffe besteht, von denen der eine noch in zwei polymorphen Modifikationen auftreten kann. Der Schmelzpunkt des einen Stoffes soll unterhalb des Umwandlungspunktes der enantiotropen Phasen des andern liegen. Die Wulffsche Theorie ist etwas kühn und bedarf wohl besserer Stützen, zumal die bei der Erstarrung beobachteten Erscheinungen sich viel einfacher durch Wärmekonvek-

1) Physik. Z. **9**. 234.
2) Ib. **9**. 707.
3) Z. Krist. **45**. 209.

Digitized by Google

tion und die aufs beste gestützte Annahme von der Homogenität der trüben Schmelzen erklärt werden können.

Nach den Beobachtungen von O. Lehmann[1] ist das Lecithin hervorragend zur Demonstration von flüssigen Kristallen geeignet, wenn man dabei sehr schwach verd. Alkohol verwendet. Aus etwas wasserreicherem Alkohol scheiden sich kugelförmige Tröpfchen aus, die den Virchowschen Myelinformen entsprechen und bei der optischen Unters. ein schwarzes Kreuz zeigen. Diese Tropfen bestehen aus einer kristallinisch-flüssigen Haut, deren optische Achse stets radial steht, mit einer isotropen Fl. Die Ursache der Myelinformen ist nach Lehmann die Gestaltungskraft im Verein mit der Oberflächenspannung. Zu den Stoffen, welche Myelinformen hervorbringen können, gehören Lecithin, Cholesterin, Olein, die sämtlich im Protoplasma enthalten sind. Wahrscheinlich spielt also auch bei den Muskelbewegungen die Gestaltungskraft mit.

Gegen diese Auffassung Lehmanns polemisiert G. Quincke[2], der die Myelinformen nicht für flüssige Kristalle mit einer besonderen Gestaltungskraft hält. Die Doppelbrechung ist vielmehr nur vorübergehend wie bei gequollener oder geschrumpfter Leimgallerte.

A. Bogojawlensky und N. Winogradow haben ihre Versuche[3] über das Verhalten von Schmelz- und Klärungskurven flüssiger Kristalle und ihrer Mischungen fortgesetzt.[4] Es ergab sich, daß die Azoxy- und Azoverbb. Neigung zur Bildung isomorpher Mischungen haben. Das wurde z. B. bei den Systemen Azoxyphenetol-Azophenetol, Azoanisolphenetol-Azophenetol und Methylpropylazophenol-Äthylpropylazophenol beobachtet. Nach dem Verlaufe der Schmelzkurven kann man vollständige Mischbarkeit zuerst für die Kombination 1, dann für 2 und 3 erwarten. Die Klärungskurven zeigen in allen untersuchten Fällen die vollständige Mischbarkeit der flüssig-kristallinischen Phasen an. Die Richtung der Klärungskurven ist bei den binären Mischungen ausschließlich durch die Lage der Klärungspunkte der beiden Komponenten bedingt und hängt nicht von den Schmelzkurven ab. Alle neu dargestellten und untersuchten Azoverbb. haben Klärungspunkte unterhalb der Schmelzpunkte, d. h. sie sind monotrop. Alle Azoxyverbb. sind dagegen enantiotrop. Zwei monotrope flüssig-

1) Verh. Deutsch. Physik. Gesellsch. **10.** 321, 406.
2) Ib. **10.** 615.
3) Jahrb. Elch. **14.** 106 (1907).
4) Z. physik. Chem. **64.** 229.

Digitized by Google

kristallinische Substanzen können enantiotrope flüssig-kristallinische Mischungen bilden. Für die Bestimmung und die Aufsuchung der flüssig-kristallinischen Modifikationen schlagen die Vff. eine Methode der Extrapolation der Klärungskurve vor.

Die Viskositätsanomalien beim Übergang vom trübflüssigen zum isotropflüssigen Zustande, über die im vorhergehenden Jahre berichtet worden war[1], sind von E. Bose und F. Conrat[2] von neuem untersucht worden. Mit einem besonders reinen Anisaldazinpräparate, das von R. Schenck zur Verfügung gestellt worden war, wurden Messungen der inneren Reibung bei der Klärungstemp. 182° vorgenommen. Die Temp. des Paraffinthermostaten wurde auf 0,1° konstant gehalten, die Substanz befand sich im Viskosimeter in einer CO_2-Atm. Einige Grade unter dem Klärungspunkte erreicht die Viskosität ein Minimum, um dann gegen die Klärungstemp. hin anzusteigen. An der Stelle des steilsten Anstieges erfolgte die Klärung, ein Verhalten, das auch für Emulsionen vorauszusehen war. Es liegt demnach bei der Klärungstemp. keine isotherme Diskontinuität vor und die abweichenden Ergebnisse früherer Beobachter dürften sich durch die ungenügende Konstanz der Temp. erklären, die ja von großem Einfluß auf die innere Reibung ist. Ein Schluß für oder gegen die Emulsionstheorie der flüssigen Kristalle läßt sich aus diesen Resultaten nicht ziehen.

In einer Theorie der anisotropen Fll. entw. E. Bose[3] kinetische Anschauungen weiter, die er früher bei den kristallinischen Fll. angedeutet hatte. Er unterscheidet nach Boltzmann molar und mol. ungeordnete Zustände. Erstere sind dadurch charakterisiert, daß innerhalb eines endlichen, eine größere Anzahl von Molekülen umfassenden Raumelementes die Gschw-komponenten nicht mehr völlig willkürlich verteilt sind, sondern etwa eine gemeinsame translatorische Bewegung oder ein anderweitig geordneter Bewegungszustand sich über die regellose Verteilung superponiert, so daß damit eine Vorzugsrichtung in dem betrachteten Raumelement gegeben ist. Erst das Fehlen einer solchen Vorzugsrichtung charakterisiert die auch mol. ungeordneten Zustände. Das Wesen der anisotropen Fll. soll nun darin bestehen, daß sie bezüglich der Achsenrichtung der Moleküle mol. geordnete, aber molar ungeordnete Zustände voraussetzt. Eine endliche Masse trüber anisotroper Fll. würde nach dieser Anschauungsweise aus Molekülschwärmen be-

1) Jahrb. Elch. **14**. 103 (1907).
2) Physik. Z. **9**. 169.
3) Ib **9**. 708.

Digitized by Google

stehen, derart, daß in jedem solchen Schwarm die Moleküle zwar völlig frei beweglich, aber bezüglich ihrer Richtungen mit einer Vorzugsrichtung behaftet wären. Die Trübung wäre durch das Durcheinander der versch. Schwärme bedingt, da die Schwarmgrenzen als Unstetigkeitsflächen die Zerstreuung einfallenden Lichtes bewirken müssen. Auch den Klärungspunkt und das quasi sprungweise Anwachsen der Dichte sucht Vf. mit seiner kinetischen Schwarmtheorie zu erklären.

Feste Lösungen. — In einem lesenswerten Schriftchen bespricht G. Bruni[1] den Zusammenhang zwischen den festen Lsgg. und der Isomorphie. Der erste Abschnitt gibt einen guten, wenn auch etwas knappen Überblick über die Geschichte, die Bildungsweise und die Natur der festen Lsgg., während im zweiten Abschnitt die Beziehungen zwischen Kristallform, chem. Konstitution und der Bildung von Mischkristallen dargelegt werden.

Die Bildung von festen Lsgg. scheint doch häufiger aufzutreten, als man bisher festgestellt hat, wie denn auch erst eingehendere Unterss. zu ihrer Erkennung führen können. Durch sorgfältige Messung der Diss-spannungen des erhitzten Iridiumdioxydes haben L. Wöhler und W. Witzmann[2] zeigen können, daß sich hier bei der Diss. feste Lsgg. bilden. Sainte-Claire Deville und Debray hatten aus ihren Messungen den Schluß gezogen, daß dem IrO_2 bei jeder bestimmten Temp. nur ein einziger bestimmter Sauerstoffdruck entspricht, daß also die Diss-spannung des IrO_2 nur von der Temp. abhängt. Wöhler und Witzmann erhitzten gewogene Mengen IrO_2 in einem geschlossenen Quarzrohr im elektrischen Ofen auf bestimmte Tempp. und stellten das vorhandene Gleichgewicht dadurch fest, daß nach der Einstellung des Druckes die Temp. um 2 bis 3° gesteigert und darauf um ebensoviel vermindert wurde. Folgte dabei der Druck den Tempänderungen, ließ sich also die Einstellung von beiden Seiten, d. h. bei der Oxydbildung und der Zers., erhalten, so wurde Gleichgewicht als vorliegend angenommen. Wenn sich bei einer bestimmten Temp. Druckgleichgewicht eingestellt hat und wenn man nun den abgespaltenen Sauerstoff abpumpt, so stellt sich nicht mehr der ursprüngliche Druck wieder her, sondern ein niedrigerer. Das erklärt sich nur durch die Annahme, daß Zers.- und Ausgangsprodukt eine feste Lsg. miteinander bilden. Der Diss-druck hängt

1) Verlag der Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1908.
2) Z. f. Elektroch. **14**. 97.

Digitized by Google

von der Konz. der festen Lsg. und außerdem von der Oberflächenbeschaffenheit und damit von der Herst-weise des Oxyds ab. Eine Unters. des Rückstandes von IrO_2, das solange erhitzt worden war, daß ein Produkt von der Zus. Ir_2O_3 zurückgeblieben war, deutete auf keinen einheitlichen Körper hin. Es bildet sich vielmehr beim Zerfall des Dioxyds neben O_2 direkt IrO oder vielleicht auch metallisches Ir. Wahrscheinlich besitzt also das Sesquioxyd einen höheren Partialdruck als das Dioxyd, so daß es in dieses übergeht. Da ferner eine Betrachtung der isothermen Druckkurven wahrscheinlich machte, daß Iridiumoxydul IrO bei etwa 1000° als Eigenphase unter dem Sauerstoffdrucke des zerfallenden Dioxyds ebensowenig beständig ist als das wenigstens bei gewöhnlicher Temp. als Hydrat isolierbare Hydrat, so dürfte neben dem IrO_2 nur metallische Ir für die festen Lsgg. in Frage kommen. Wöhler und Witzmann beobachteten nun weiter, daß der ursprüngliche hohe Anfangsdruck bei fortgesetztem Sauerstoffabpumpen auf einen konstanten Wert sank. Sie erklären dies durch die Annahme, daß in dem IrO_2-Rückstande ein Gemisch von gesättigter Lsg. von Ir in IrO_2 neben einer solchen von IrO_2 in Ir vorliegt. Bei fortgesetztem Zerfall des Dioxyds verändern diese beiden Lsgg. zwar ihr gegenseitiges Mengenverhältnis, indem die sauerstoffärmere allmählich auf Kosten der sauerstoffreicheren zunimmt, nicht aber ihre Zus. und damit ihren Diss-druck. Mit Hilfe der van't Hoffschen Gleichung der Rk-isochore wurde die Wärmetönung der Rk. $IrO_2 = Ir + O_2$ in grober Annäherung zu —50 Kal. berechnet. In leidlicher Übereinstimmung damit ergibt die Nernstsche Formel zur Berechnung des Gleichgewichtes bei konstantem Druck aus der Rk-wärme den Wert —52 Kal. In Übereinstimmung mit der Druckkurve wurde 1070° als die geeignetste Temp. zur schnellen Oxydation metallischen Ir in Sauerstoff zu IrO_2 erkannt. Die bekannte Erscheinung, daß Ir sich in Ggw. von O_2 zu verflüchtigen vermag, wurde auf die Bildung eines endothermen Oxydes zurückgeführt, als welches das Analogon zum flüchtigen Ruthenium- und Osmiumtetroxyd, das bisher noch nicht bekannte IrO_4, in Betracht kommt.

L. Mascarelli und U. Pestalozza haben ihre Versuche[1] über die Bildung fester Lsgg. zwischen aromatischen Stoffen und den entsprechenden Hexahydroverbb. fortgesetzt[2] und das System Phenol-Cyclohexanol untersucht. Durch Bestimmung der Gefrier-

1) Jahrb. Elch. **14**. 88.

2) Atti R. Accad. Lincei. Rom. (5) **17**. I, 601.

Digitized by Google

kurve von Gemischen beider Stoffe, die übrigens Isodimorphie aufweisen, konnte das Auftreten einer festen Lsg. nachgewiesen werden.

P. Gaubert[1] zeigt, daß die Kristalle der Phtalsäure, die nach früheren Unterss. mit großer Leichtigkeit fremde Stoffe aufzunehmen vermögen, auch flüssige Stoffe, die der Mutterlauge zugesetzt worden sind, absorbieren. So vermögen Phtalsäurekristalle Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol, Glyzerin usw. beim Auskristallisieren in fester Lsg. aufzunehmen. Diese Absorption fremder Stoffe durch die Kristalle bewirkt häufig eine andere Flächenausbildung der Kristalle und Gaubert erblickt hierin eine Ursache für die Abhängigkeit der Kristallform vom Lsg-mittel.

Gasgleichgewichte. — Erhitzt man ein Gemenge von Ag_2S und Ag_2SO_4 auf mehr als 300°, so entstehen SO_2 und metallisches Ag nach der Gleichung: $Ag_2S + Ag_2SO_4 = 4Ag + 2SO_2$. Das System enthält drei unabhängige Bestandteile und vier Phasen, nämlich drei feste und eine gasförmige, besitzt mithin nach der Phasenregel nur eine Freiheit, also bei konstanter Temp. einen unveränderlichen SO_2-Diss-druck. Die Bestimmung dieses Diss-druckes hat O. Sackur[2] in Angriff genommen, da diese Rk. ein einfaches Beispiel für das zur technischen Darst. vieler Metalle benutzte Röst-Rk-verfahren bildet. Andrerseits schien sich hier ein Weg zu zeigen, auf dem man zu einer quantitativen Unters. der Diss.- und Gleichgewichtsverhältnisse in Schmelzfl. gelangen könnte. Denn ein äquimol. Gemisch von Ag_2S und Ag_2SO_4 schmilzt bei etwa 365° zu einer dunkelroten Masse, die zweifellos eine Phase weniger und daher eine Freiheit mehr besitzen muß als das Gemenge der festen Stoffe. Merkwürdigerweise gelang es nun aber nicht, Gleichgewichtsdrucke zu erreichen. Über die Gründe werden Vermutungen geäußert. Nur soviel ergab sich, daß der Diss-druck bei 300° größer als 10 Atm. ist, was auch mit dem Nernstschen Wärmetheorem in Einklang steht, nach dem sich für die Wärmetönung der Rk. — 14200 Kal. ein Druck von 550 Atm. bei 327° berechnet.

R. Schenck und W. Raßbach haben ihre Versuche[3] über die chem. Gleichgewichte bei den umkehrbaren Rkk. $PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$ und $PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$ fortgesetzt.[4] Die Abhängigkeit der SO_2-Drucke im Gleichgewichte von der Temp. konnte

1) C. r. **147**. 632.
2) Berl. Ber. **41**. 3356.
3) Jahrb. Elch. **14**. 99 (1907).
4) Berl Ber. **41**. 2917.

Digitized by Google

bei beiden Rkk. durch Tensionskurven ausgedrückt werden, wobei sich aber zeigte, daß zwischen diesen beiden Kurven mindestens noch eine dritte existiert, namentlich dann, wenn die Bodenkörper vor der Messung Tempp. über 800° ausgesetzt gewesen waren. Um nun zu erkennen, ob hierbei einer der Bodenkörper eine Veränderung erfahren hatte, haben die Vff. das System PbO—$PbSO_4$ thermisch analysiert, sind aber auf komplizierte Vorgänge gestoßen. Ein Schmelzen des $PbSO_4$ konnte bis 1000° nicht beobachtet werden. Bei 850° scheint ein enantiotroper Umwandlungspunkt vorzuliegen. Das reine PbO schmilzt bei 879°. Die Erstarrungskurve der Mischungen setzt sich aus einer großen Anzahl versch. Zweige zusammen. Zwei Maxima bei 966° und 951° sind deutlich zu erkennen. Sie entsprechen wohl den basischen Sulfaten $PbSO_4 \cdot PbO$ und $PbSO_4 \cdot 2PbO$. Noch eine dritte Verb. tritt gelegentlich auf, $PbSO_4 \cdot 3PbO$. Sie ist nur unterhalb 880° beständig und zerfällt darüber in Schmelze und $PbSO_4 \cdot 2PbO$. Dieses basische Sulfat erleidet bei 450° eine Umwandlung. Die bei den Tensionsmessungen am System PbO -PbS-Pb-SO_2 beobachtete Kurve mit den höheren Druckwerten läßt sich nur dadurch erklären, daß durch das Schmelzen des Oxyds in Ggw. von SO_2 und Wiederabkühlen etwas basisches Sulfat gebildet ist, welches sich mit Metall, PbS und SO_2 ins Gleichgewicht gesetzt hat und eine Tensionskurve ergibt, welche zwischen den entsprechenden Kurven für Sulfat und Oxyd gelegen ist. Die Vff. bestimmen noch einmal die Tensionskurven der versch. basischen Sulfate und finden, daß die einzige stets gut reproduzierbare Kurve die des Salzes $PbSO_4 \cdot PbO$ ist. Alle Werte für die oxydreicheren liegen in dem Feld zwischen dieser Kurve und der für das reine Oxyd, dem die niedrigsten Drucke entsprechen.

Eine recht lesenswerte Erörterung der Hochofengleichgewichte hat C. Brisker[1] geliefert. Er geht dabei von dem von Boudouard untersuchten Gleichgewicht $C + CO_2 \rightleftarrows 2CO$ und von der Unters. Baurs und Gläßners[2] über die Gleichgewichte der Eisenoxyde mit Kohlenoxyd und Kohlensäure aus. An einer Reihe von praktischen Beispielen in Diagrammform zeigt er, daß die wirklichen Verhältnisse im Hochofen der Theorie vollkommen entsprechen.

Bei dem Schwefelsäureanhydridkontaktverfahren spielt bekanntlich auch das Eisenoxyd als Katalysator eine wichtige Rolle. Man ist aber noch im Unklaren darüber geblieben, inwiefern ein Gleichgewicht $Fe_2(SO_4)_3 \rightleftarrows Fe_2O_2 + 3SO_3$ quantitativ das homogene

1) Stahl und Eisen **28**. 391.
2) Jahrb. Elch. **10**. 123 (1903).

Digitized by Google

Gleichgewicht der Gasphase beeinflussen kann. G. Keppeler und Jean d'Ans haben diese Frage in einer Arbeit[1] zu beantworten gesucht, deren experimentelles Material zum Teil noch von J. Sundell herbeigeschafft worden ist. Ferrisulfat zersetzt sich bei höheren Tempp. nach der Gleichung $Fe_2(SO_4)_3 \rightleftarrows Fe_2O_3 + 3SO_3$. Die Änderung der SO_3-Tensionen, die auf dynamischem Wege gemessen worden waren, mit der Temp. wird im Temp-gebiet 500 bis 700° durch die Gleichung $\lg p = 11{,}8626 - \frac{44720}{4{,}584\,T}$ genügend genau wiedergegeben. In der Gasphase stellt sich das Gasgleichgewicht $2\,SO_3 \rightleftarrows 2\,SO_2 + O_2$ ein. Die Messungen ergaben genügende Übereinstimmung der Gleichgewichtskonstt. mit den von Bodenstein[2] ermittelten Werten. Bei den Tensionsmessungen an einem basischen Ferrisulfat, das durch Oxydation von Ferrosulfat an der Luft gewonnen war, stellte sich heraus, daß es größere Tensionen als Ferrisulfat besitzt, daß es diesem gegenüber also als labile Verb. aufzufassen ist. Die beobachteten Tensionen lassen sich zwischen 500° und 700° sehr gut durch die Formel $\lg p = 13{,}5459 - \frac{51360}{4{,}584\,T}$ wiedergeben. Es wurde ferner beobachtet, daß sich in der Gasphase bei niederen Tempp. das Gleichgewicht nicht einstellt, sondern stets zuviel SO_2 vorhanden ist. Eine Aufklärung dieser Erscheinung konnte nicht gegeben werden. Die thermische Diss. des Ferrosulfats läßt sich am besten durch die Gleichung $2\,FeSO_4 \rightleftarrows SO_2 + Fe_2O_3 \cdot SO_3$ wiedergeben. In der Gasphase stellt sich ein konstantes Verhältnis zwischen SO_2 und SO_3 her, da ein vollständiges Gleichgewicht von drei Bestandteilen in vier Phasen vorliegt. Die Konst. $K = \frac{SO_2}{SO_3}$ drückt Reduktions-Oxydationsgleichgewicht von SO_2 und SO_3 über drei- und zweiwertigem Eisen in der Sulfatform aus und dieses kann etwa durch die Gleichung $2\,FeSO_4 + SO_3 \rightleftarrows Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 + SO_2$ versinnbildlicht werden. Bei etwa 640° scheint eine Umwandlung des Eisenoxyds in eine andere Form einzutreten. Die Versuche von Lunge und Reinhardt[3] ergaben für Gase mit 2,1 % SO_2 ein Optimum der Ausbeute bei 640°, und bei dieser Temp. fallen die erhaltenen SO_3-Tensionen mit denen des Ferrisulfates zusammen. Unter 640° ist die Gschw. der katalytischen Vereinigung von $2\,SO_3$ und O_2 größer als die Gschw. der Ferrisulfatbildung.

1) Z. physik. Chem. **62**. 89; Z. angew. Chem. **21**. 532, 577.
2) Z. f. Elektroch. **11**. 373 (1905).
3) Z. angew. Chem. **17**. 1041 (1904).

Digitized by Google

Manganoxyd geht bei genügendem Erhitzen in Mn_2O_3 und schließlich in Mn_3O_4 über, und dieser letztere Vorgang wird auch analytisch empfohlen. R. J. Meyer und K. Rötgers[1] haben deshalb die Umkehrbarkeit dieser Rkk. und ihre Diss-tempp. festzustellen gesucht, d. h. die Tempp., bei denen der Sauerstoffdruck gleich dem äußeren Drucke wird. Zu diesem Zwecke wurde ein Porzellanschiffchen mit der Substanz in einem elektrischen Röhrenofen auf bestimmte Tempp. erhitzt, worauf die Gewichtsveränderungen des Schiffchen bis zur Konstanz verfolgt und der Inhalt selbst noch jodometrisch kontrolliert wurde. Der Vorgang $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ besitzt in Luft die Diss-temp. 530°, in Sauerstoff aber 565°. Die Diss-temp. des Vorganges $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ ist in Luft 940°, in Sauerstoff 1090°. Dieser letztere Prozeß ist reversibel. Bei der analytischen Bestimmung des Mn als Mn_3O_4 erhält man stets ein dem Oxydationsgrade Mn_3O_4 genau entsprechendes Oxyd, wenn man lange genug auf eine Temp. erhitzt, die über 940° liegt. Eine nachträgliche Wiederaufnahme von O_2 findet beim Abkühlen an der Luft nicht statt.

Das Gleichgewicht $Mn_2O_3 \rightleftarrows Mn_3O_4$ ist übrigens schon 1864 von Dittmar[2] mit klarer Erkenntnis der Diss-verhältnisse studiert worden.

Lothar und Paul Wöhler[3] haben die Beständigkeitsbereiche und Zers-spannungen von Cr_2O_3 und CuO, sowie ihrer Gemenge und Verbb., der Chromite und Chromate untersucht, um das Verhalten dieser Stoffe bei dem Schwefelsäure-Kontaktprozeß zu verstehen. Da Cr_2O_3 durch SO_2 nicht reduziert wird, so kommt beim Kontaktprozeß nur ein höheres Oxyd in Frage. Bei 1220° konnte aber eine Oxydation des wasserfreien Cr_2O_3 nicht festgestellt werden. Mischt man dem Chromsesquioxyd 50 % K_2SO_4 bei, so findet Sauerstoffaufnahme statt, und aus der Lage der Gleichgewichtsdrucke schließen die Vff., daß die unter O_2-Aufnahme stattfindende Rk. endotherm ist. Sie besteht in der Bildung eines Chromatosulfats nach der Gleichung $2\,K_2SO_4 + Cr_2O_3 + 3O \underset{\text{exotherm}}{\overset{\text{endotherm}}{\rightleftarrows}} 2\,K_2SO_4 \cdot CrO_3$. Das Chromatosulfat löst sich dann in der Kaliumsulfatschmelze auf. Es wurde weiter festgestellt, daß die Rk. $C_2O_3 \cdot CuO + CuO \rightleftarrows Cr_2O_3 \cdot Cu_2O + O$ bei Rotglut ein Gleichgewicht bildet. Aus den Gleichgewichtsdrucken wurde die Rk-wärme zu 19 Kal. berechnet. Dar-

1) Z. anorg. Chem. **57**. 104
2) Z. f. Chemie und Pharmazie **7**. 449 (1864); Die chem. Ind. **1891**. 89.
3) Z. physik. Chem. **62**. 440.

Digitized by Google

aus erklärt sich die Bildung von Kupferoxydulchromit $Cr_2O_3 \cdot Cu_2O$ bei hoher Temp., und ergab sich eine neue Darst. von kristallisiertem Kupferoxydchromit $Cr_2O_3 \cdot CuO$ aus dem Kupferoxydulchromit bei niedriger Temp. Außerdem wurde als Weg zur Darst. von amorphem Oxydchromit gleicher Zus. die Fällung des Gemisches der Komponenten mit nachfolgendem Glühen gefunden und ein basisches Kupferoxydchromit $4\,Cr_2O_3 \cdot 5\,CuO$ aus Chromat erhalten. Es wurde ferner die Zers. des Kupferchromats untersucht, die in zwei Stufen verläuft. Aus dem in der ersten Phase entstehenden basischen Kupferoxydulchromit geht es über in Kupferoxydulchromit $Cr_2O \cdot Cu_2O$.

Im Verein mit W. Plüddemann suchen Lothar und Paul Wöhler[1] nun das Verhalten der versch. Katalysatoren beim Kontaktverfahren zu ergründen, das man durch zwei Hypothesen zu erklären sucht. Die Rk-beschleunigung erfolgt in diesem Falle entweder durch Zwischenrkk. oder durch Adsorption. Es wurden nun die Kontaktwirkungen von Cr_2O_3, CuO und dem Gemisch beider, von Kupferoxydul- und -oxydchromit, von Fe_2O_3, Al_2O_3, ThO_2, CeO_2, SiO_2 und TiO_2 bis zu Tempp. von 900° verglichen und gezeigt, daß ihre katalytischen Wirkungen, nämlich die Ausbeutekurven als Prozent des erreichbaren Gleichgewichts in Abhängigkeit von der Temp., einen analogen Verlauf nehmen und stetig mit der Temp. ohne jedes Maximum ansteigen. Dabei wurde der außerordentlich große Einfluß des Sinterns der Oberfläche durch Erhitzen auf die Kontaktwirkung erkannt und ein zuweilen beobachtetes Maximum der Wirkung hierdurch erklärt. Dieser Oberflächeneinfluß auf die Kontaktwirkung ist der Korngröße nicht proportional. Es wurde dann wahrscheinlich gemacht, daß die Adsorption ein und derselben Substanz versch. Vorbehandlung als relatives Maß ihrer Kontaktwirkung dienen kann. Zwischen versch. Substanzen fehlt aber eine solche Proportionalität. Die Änderung der Adsorption mit der Konz. ist abhängig von der Unterlage. Der Adsorptionsexponent $1/P$ der Gleichung $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{1/P}$ schwankt zwischen 0 und 1. Die Wirkung der Katalysatoren im Kontaktprozeß wird durch die Annahme der Zwischenbildung einer festen Lsg., sei es von Gas oder von einer chem. Verb., in gleicher Weise hinreichend erklärt.

Die Diss-drucke einiger Oxyde des Cu, Co, Ni und Sb haben H. W. Foote und E. K. Smith[2] zu messen versucht. Die Apparatur

1) Z. physik. Chem. **62**. 641.
2) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1344.

Digitized by Google

bestand aus einem Porzellanrohr von 60 cm Länge und 1,5 Weite, das in einem Heräusofen erhitzt wurde. Die Temp. wurde durch ein Platin-Platinrhodiumthermoelement, der Diss-druck durch ein Quecksilbermanometer gemessen. Die Substanz wurde in einem Pt- oder Porzellanschiffchen in das Rohr eingeführt.

Wie bereits Debray und Joannis gefunden hatten, wird CuO beim Erhitzen in Cu_2O und O_2 zerlegt. Die Rk. ist außerdem umkehrbar. Der Diss-druck sollte beim Schmelzpunkt des Silbers ungefähr 56 mm Hg betragen. Foote und Smith fanden aber etwas höhere Werte, nämlich bei 1025° 160 mm, ein Wert, der dem Partialdrucke des Sauerstoffes in der Luft entspricht. Wenn man demnach CuO an der Luft auf mehr als 1025° erhitzt, so wird es unbeständig und geht in Oxydul über. Die Gemische von Cupri- und Cuprooxyd schmelzen bei 1070°, so daß festes Cuprooxyd beim Erhitzen an der Luft nur zwischen 1025 und 1070° beständig ist.

Wie Moissan[1] früher gefunden hat, geht CoO beim Erhitzen an der Luft in Kobalti-Kobaltooxyd Co_3O_4 über, das beim Erhitzen vor dem Gebläse unter Sauerstoffabgabe in CoO verwandelt wird. Nach Foote und Smith erreicht die Diss-spannung des Co_3O_4 bei 905° den Sauerstoffdruck der Luft, wird also bei höheren Tempp. unbeständig. Kobaltioxyd erwies sich selbst beim Erhitzen auf 1100° als stabil und zeigte keinen meßbaren Sauerstoffdruck auf, während Richards und Baxter[2] schon bei 800° einen Zerfall in metallisches Kobalt und Sauerstoff beobachtet hatten.

Nickelooxyd zeigt einen höheren Diss-druck als Kobaltooxyd, bei 1245° 18 mm. Andrerseits oxydiert sich NiO zwischen 200 und 450° an der Luft nicht. Der Zerfall der höheren Nickeloxyde scheint demnach nicht umkehrbar zu sein.

Die Bestimmung des Diss-druckes von Antimontetroxyd erwies sich als nicht durchführbar, da das entstehende Antimontrioxyd ebenfalls erheblichen Dampfdruck aufweist und bei den Versuchstempp. zu sublimieren beginnt. Sb_2O_4 kann in Luft auf 950° erhitzt werden, ohne daß eine merkliche Abspaltung von Sauerstoff eintritt.

Die Vff. verweisen zum Schluß auf eine Berechnung der Dissdrucke einer Anzahl von Oxyden durch Stahl[3] mit der Nernst-

1) Ann. chim. phys. (5), **21**. 199.
2) Chem. News **81**. 125.
3) Stahl, Metallurgie **4**. 682.

Digitized by Google

schen Formel, die indessen für CuO und NiO viel zu hohe Werte geliefert hat.

Als Fortsetzung hierzu hat P. T. Walden[1] den Diss-druck des Ferrioxyds zu bestimmen versucht. Die Versuche zeigten, daß die O_2-Tension des erhitzten Fe_2O_3 bei 1350° 160 mm ist, daß also das Ferrioxyd beim Erhitzen an der Luft bei 1350° beständig ist. v. Jüptner hatte in seiner „Theorie der Eisenhüttenprozesse“ 1030° berechnet. Fe_3O_4 zeigte bei einstündigem Erhitzen auf 1350° keine Sauerstoffentw.

Es wird weiter gezeigt, daß beim Erhitzen eines Gemisches von Fe_2O_3 mit CuO auf 750° eine magnetische Verb. $CuFe_2O_4$ entsteht, daß aber nicht, wie Stahl annimmt, eine Reduktion des Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 stattfindet. Wahrscheinlich bildet sich auch noch eine zweite magnetische Verb. zwischen den Oxyden des Cu und Fe.

Auf einen ganz überraschenden und bisher unerklärten Widerspruch gegen die Theorie der heterogenen Diss-gleichgewichte weist R. Abegg[2] hin. Salmiakdampf ist bekanntlich nahezu vollständig diss., so daß die Gleichgewichtskonz. des undiss. NH_4Cl-Dampfes über dem festen Salmiak als sehr klein anzunehmen ist. Nach der bisher wohl allgemein angenommenen Theorie der heterogenen Gleichgewichte sollte die Konz. des undiss. Dampfes unabhängig von der Anwesenheit anderer Gase, auch der Diss-produkte, bei gegebener Temp. eine unveränderliche Größe sein. Man hätte demnach zu erwarten, daß auch bei absoluter Trockenheit, wo nach Bakers merkwürdiger Beobachtung der Salmiak nur in Gestalt undiss. NH_4Cl-Molekeln verdampft, nur eine sehr geringe Dampfkonz. sich einstellt. Da Baker aber bei 360°, wo Salmiak als $NH_3 + HCl$ etwa 1 Atm. Druck erreicht, auch als NH_4Cl zu ungefähr dem gleichen Drucke gelangte, hat R. Abegg seinen Schüler F. M. G. Johnson[3] veranlaßt, sich mit diesem Widerspruch experimentell zu beschäftigen. Der Dampfdruck des mit P_2O_5 getrockneten Salmiaks wurde in einem allseitig geschlossenen Glasapp. mittels des Ladenburg-Lehmannschen Glasspiralenmanometers bestimmt. Es ergab sich überraschenderweise, daß sowohl der diss. als auch der undiss. Salmiakdampf über festem Salmiak bei gleichen Tempp. identisch sind. Es hat also das trockne NH_4Cl denselben Dampfdruck wie gewöhnliches; d. h., wenn das Gleichgewicht NH_4Cl (undiss.) $\rightleftarrows NH_3 + HCl$ sich nicht eingestellt hat,

1) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1350.
2) Z. physik. Chem. **61**. 455.
3) Ib. **61**. 457.

Digitized by Google

ist der Druck des undiss. NH_4Cl-dampfes gleich dem Gesamtdruck der Diss-produkte $NH_3 + HCl$ (diss. NH_4Cl). Eine einfache Erklärung dieser Erscheinung nach einer bekannten Theorie ist nicht möglich. Der Berichterstatter muß darauf hinweisen, daß die Johnsonsche Unters. zwar eine Reihe trefflicher Dampfdruckbestimmungen mit einem geradezu meisterhaft gebauten App. bringt, daß der in Frage stehende Widerspruch sich aber auf nur eine einzige Dampfdichtebestimmung stützt, bei der eine recht geringe NH_4Cl-Menge titrimetrisch bestimmt wurde. Eine Sicherstellung des eigentümlichen Ergebnisses durch andere Versuche ist daher erforderlich.

An diese Arbeiten hat sich eine recht interessante Diskussion geschlossen, die aber keine Lsg. des Problems gebracht hat. J. J. van Laar[1] bestreitet, daß in der Gleichheit der Dampfdrucke über „getrocknetem“ und „feuchtem“ Salmiak ein Widerspruch gegen die Theorie der heterogenen Gleichgewichte zu erblicken ist. Er hält den Zustand beim gewöhnlichen NH_4Cl ganz richtig für einen Gleichgewichtszustand, den beim getrockneten NH_4Cl aber nicht, so daß im letzteren Falle die Theorie der heterogenen Gleichgewichte nicht anwendbar sei. Indessen zeigen R. Abegg[2], A. Smits und F. G. C. Scheffer[4] und R. Wegscheider[3], daß auch bei der trockenen Verdampfung des Salmiaks ein echtes heterogenes Gleichgewicht vorliegt. Wegscheider zeigt auch eingehend, daß die Gleichheit der Dampfdrucke bei feuchtem und trocknem Salmiak nicht allgemein, wie van Laar annimmt, aus der Thermodynamik folgt. Die Identität ist nur möglich, wenn der feste Salmiak in beiden Fällen versch. Beschaffenheit hat, also vielleicht polymorph auftritt. Vielleicht können sich die beiden Zustände des festen Salmiaks bei gleichem Kristallbau nur durch den Wert des Binnendruckes unterscheiden, was aber nach Ansicht des Berichterstatters wieder auf Polymorphie hinauslaufen würde.

Mit Hilfe des bei der Dampfdichtebestimmung des trocknen Salmiaks beschriebenen App. hat F. M. G. Johnson[5] auch den Dampfdruck des Ammoniumbromids und -jodids bestimmt. Die Dampfdrucke des Ammoniumbromids sind in folgender Tabelle enthalten.

---

1) Z. physik. Chem. **62**. 194, 678.
2) Ib. **62**. 607.
3) Ib. **65**. 70.
4) Ib. **65**. 97.
5) Ib. **65**. 36.

Digitized by Google

Temp.	p in mm	Temp.	p in mm
224°	1,5	343°	195
251°	6	356°	289
275°	21	364°	363
278°	23	379°	532
296,5°	43	386°	645
309°	63,5	395°	813

Die Verdampfungswärme berechnet sich daraus zwischen 296,5° und 394° zu 45,4 Kal, während Thomsen direkt 45,0 Kal gefunden hatte.

Die Messungen aus Ammoniumjodid sind weniger genau, da der entstehende Jodwasserstoff allmählich in freies H_2 und J_2 zerfällt.

171°	0 mm	348°	201 mm
222°	4,5 „	369°	371 „
240°	11 „	375°	443 „
286°	28 „	379°	506 „
291°	37,5 „	392°	698 „
334°	141,5 „		

Aus diesen angenäherten Werten berechnet sich die Verdampfungswärme zwischen 286° und 392° zu 44,5 Kal, während Thomsen direkt 43,5 Kal gefunden hatte.

Die Regeln von Trouton und die von Ramsay und Young sind für alle drei Salze erfüllt, da $\frac{Q}{T_1} = 0{,}061$ bzw. 0,066, 0,066 und $\frac{T_1}{T_2} = 1{,}088$ bzw. 1,078 und 1,075 ist, wenn der Druck bei der Temp. T_1 gleich 750 mm, bei T_2 aber 200 mm ist.

Die Diss-drucke einiger Metallhydroxyde und Karbonate hat John Johnston[1] zu messen versucht. Eine dynamische Methode, bei der Milligramme der Substanz in einen Luftstrom von bekanntem Wasserdampfgehalt gebracht wurden, bewährte sich nicht. Die direkte statische Methode arbeitete viel rascher und zuverlässiger. In folgender Tabelle bedeutet t_w die Temp., bei welcher Wasser den gleichen Dampfdruck p wie das untersuchte Hydroxyd von der Temp. t' hat.

Die für NaOH erhaltenen Zahlen waren unzuverlässig, jedoch scheint der „Diss-punkt“ des NaOH höher zu liegen als der des LiOH und des $Ba(OH)_2$.

1) Z. physik. Chem. **62**. 330.

Digitized by Google

t_w	p	t' für das Hydroxyd von				
		Ca	Sr	Ba	Li	Mg
10°	9,2 mm	369°	452°	630°	561°	35°
20°	17,4 „	389°	488°	670°	594°	44°
30°	31,5 „	408°	524°	710°	628°	53°
40°	55 „	428°	561°	749°	662°	63°
50°	92 „	448°	597°	789°	700°	74°
60°	149 „	468°	634°	829°	740°	86°
70°	234 „	488°	670°	870°	782°	100°
80°	355 „	507°	706°	910°	826°	118°
90°	526 „	527°	742°	951°	875°	147°
100°	760 „	547°	778°	998°	924°	—

Die folgende Tabelle enthält die Tempp. t', bei denen die betreffenden Karbonate den Dampfdruck p haben.

p	t' für das Karbonat von					
	Ca	Sr	Ba	Li	Mg	Na
5 mm	[480°]	[814°]	1028°	740°	—	940°
10 „	[520°]	[860°]	1070°	783°	—	ca. 1100°
20 „	[555°]	[903°]	1110°	840°	—	—
	ca. 496°	—	—	—	—	—
50 „	616°	[960°]	1164°	930°	—	—
100 „	650°	[1008°]	1210°	1010°	—	—
760 „	825°	1155°	1350°	[1270]	230	—

Die eingeklammerten Werte sind aus Messungen anderer Forscher berechnet oder extrapoliert.

t_w	p	t' für das Hydrat				
		$Ba(OH)_2 \cdot 16 H_2O$	$Ba(OH_2) \cdot 8 H_2O$	$Sr(OH)_2 \cdot 8 H_2O$	$Sr(OH)_2 > 2 H_2O$	$Sr(OH)_2 \cdot 2 H_2O$
10	9,2 mm	12°	31,4°	12,2°	26,3°	—
20	17,4 „	22°	39,8°	22,2°	35,6°	41
30	31,5 „	32°	48,2°	32,2°	44,9°	55
40	55 „	42°	56,6°	42,2°	54,2°	69
50	92 „	52°	65,0°	52,2°	63,5°	83
60	149 „	62°	73,4°	62,2°	72,8°	97
70	234 „	—	81,8°	72,2°	82,1°	—
80	355 „	—	90,2°	82,2°	—	—

Verf. berechnet mit Hilfe der Dampfdruckwerte die Disswärmen nach der gewöhnlichen und nach der Nernstschen Formel, erhält aber mit den Thomsenschen experimentell gefundenen Werten eine nur mäßige Übereinstimmung.

Digitized by Google

Zum Schluß sucht Johnston der Regel von Ramsay und Young, derzufolge für zwei Substanzen $(T-T_1)=A+B(T'-T'_1)$ ist, eine theoretische Begründung zu geben.

Gegen die Art der Anwendung des Nernstschen Theorems durch J. Johnston wendet sich H. Schottky.[1] Er weist dabei auf einige Irrtümer Johnstons hin und hält die Bestimmung der Diss-spannungen zum Teil für nicht einwandsfrei.

F. K. Cameron und W. O. Robinson[2] haben Kohlendioxyd unter Druck portionsweise zu angefeuchteten Metallhydroxyden bei konstanter Temp. treten lassen und die Durchsteigerung beobachtet. Eine Kurve, welche die CO_2-Menge und den dazu gehörigen Druck als Koordinaten enthält, läßt dann erkennen, wann CO_2 in die feste Phase eintritt. Beim $CaCO_3$ ergab sich eine angenähert grade Linie, so daß unter CO_2-Drucken bis 4,5 Atm. keine Bikarbonatbildung eintritt. Dasselbe Ergebnis stellte sich beim $MgCO_3$ und $FeCO_3$ heraus. $Al(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$ binden unter den angegebenen Verhältnissen überhaupt kein Kohlendioxyd, $Be(OH)_2$ nur wenig. Demnach bilden nur die Alkalimetalle mit Ausnahme des Lithiums in festem Zustande Bikarbonate.

Die Vff. bemängeln dann die Beweise für die Existenz von Bikarbonaten, z. B. $Ca(HCO_3)_2$, in Lsg. Sie glauben mit Parsons[3], daß sich die größere Lsl. des $CaCO_3$ in CO_2-haltigem Wasser ebensogut durch eine spez. lösende Wirkung der wäss. CO_2-Lsg. erklären läßt. Dem Berichterstatter ist es nicht klar geworden, aus welchem Grunde Cameron und Robinson den völlig unklaren Begriff einer spez. lösenden Wirkung der CO_2-Lsg. einführen wollen. Ihre Versuche stehen der Annahme der Existenz von Bikarbonaten in Lsg. durchaus nicht feindlich gegenüber. Zweifellos werden sich auch feste Bikarbonate darstellen lassen, sowie man ihren hohen CO_2-Diss.-druck überwinden kann. Mit dieser hohen CO_2-Tension der Bikarbonate der Erdalkalien usw. steht im Einklang, daß ihre wäss. Lsgg., trotzdem sie nur minimale Mengen gelösten und elektrolytisch nicht diss. Bikarbonats enthalten, mit Leichtigkeit CO_2 abgeben, schon beim Durchleiten von Luft. Der Beweis für die Nichtexistenz von Bikarbonaten in Lsg. ist nach der Ansicht des Berichterstatters mehr als mangelhaft, um nicht zu sagen unzutreffend.

---

1) Z. physik. Chem. **64**. 444.
2) J. Physic. Chem. **12**. 561.
3) Ib. **11**. 659.

Digitized by Google

Die Diss. des Natriumbikarbonats hat Soury[1] untersucht. Da der Zerfall nach dem Schema $2NaHCO_3 = CO_2 + H_2O + Na_2CO_3$ vor sich geht, hat man es mit einem ternären System zu tun. Erhitzt man nun das Bikarbonat allein, so hat man ein System aus einer gasförmigen und zwei festen Phasen, also mit zwei Freiheiten, so daß eine konstante CO_2-Tension nicht zu erwarten ist. Soury fügt, um den zweiten Freiheitsgrad zu beseitigen, eine vierte Phase hinzu, etwas Wasser, so daß sich eine gesättigte Lsg. des Karbonats und Bikarbonats bildet. Es wurden z. B. 27,54 g $NaHCO_3$ und 5,4 g Wasser auf 100° erhitzt und nun die Tension bestimmt. Wenn man die abgespaltene CO_2 allmählich beseitigt, so bleibt die Tension trotzdem konstant, bis im Bodenkörper eine neue Phase von der Zus. $3Na_2O \cdot 4CO_2 \cdot 5H_2O$ auftritt. In diesem Momente sinkt die Tension von 800 mm auf 650 mm.

Die Beziehungen zwischen Ni und H_2 haben M. Mayer und V. Altmayer[2] untersucht und gefunden, daß die von fein verteiltem Ni aufgenommenen H_2-Mengen den Drucken direkt proportional sind. Sie behaupten, daß Sieverts[3] bei seinen entsprechenden Versuchen in keinem Falle das Einstellungsgleichgewicht erreicht hat.

Dampfdrucke. — Zur Bestimmung des Dampfdruckes von Lsgg. hat O. F. Tower[4] das früher von Morley[5] angegebene Schraubenmanometer, das auf dem Prinzip des Libellenprüfers beruht, anzuwenden versucht. In zwei Schenkeln eines Rohres, von denen der eine mit dem Gefäße mit reinem Lsg.-mittel, der andere mit dem Gefäße mit der Lsg. in Verb. steht, werden die Niveaus eines Quecksilberfadens mit Hilfe einer Mikrometerschraube auf zwei Platinspitzen eingestellt und ihre Differenz gemessen. Es wurden mit diesem, in der Ausführung recht komplizierten App. eine größere Anzahl von wäss. und nichtwäss. Lsgg. untersucht. In folgender Tabelle (S. 126) bedeutet c die Anzahl Gramme gelöster Stoffe in 1000 g Lsg., p-p' die Differenz des Dampfdruckes gegen reines Wasser bei wäss. Lsgg. und m das daraus berechnete Molekulargewicht.

Wie man sieht, schwanken die berechneten Molekulargewichte recht unregelmäßig hin und her. Dasselbe ergab sich auch bei den Lsgg. in Methyl- und Äthylalkohol. Der Dampfdruck des reinen Methylalkohols bei 0° wurde zu 29,70 mm, der des Äthylalkohols zu 12,48 mm bestimmt.

---

1) C. r. **147**. 1296.
2) Berl. Ber. **41**. 3062.
3) Jahrb. Elch. **14**. 86 (1907).
4) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1219.
5) Bull. Am. J. Science **13**. 455.

Digitized by Google

Substanz	c	$p-p'$	m
Rohrzucker	66,05 g	0,047 mm	330,5
„	342,22 „	0,234 „	328,1
KJ	46,23 „	0,0382 „	98,8
„	245,3 „	0,1463 „	133,8
„	1230,8 „	1,107 „	69,5
LiCl	21,62 „	0,0649 „	27,1
„	92,05 „	0,328 „	21,5
„	540,10 „	2,545 „	7,8

Tower kommt schließlich zu dem Ergebnis, daß die Handhabung seines App. recht schwierig sei und daß die aufgewendete Mühe dem Resultate nicht entspricht, und mit Recht meint er, daß die bewährte dynamische Luftdurchleitungsmethode der von ihm beschriebenen im Laboratorium vorzuziehen sei.

Im vorigen Berichtsjahre war über eine Theorie W. Konowalows[1] über die gegenseitigen Wirkungen der Stoffe in Lsgg. auf Grund ihrer Dampfdruckwerte berichtet worden. Hierzu macht nun A. Wroczynski[2] einige Bemerkungen. Das Gleichgewicht zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase eines binären Systems wird nach Duhem-Margules durch die Formel $\frac{d\lg p_1}{d\lg x} = \frac{d\lg p_2}{d\lg(1-x)}$ wiedergegeben, wo p_1 und p_2 die Partialdrucke der beiden Komponenten und x die Zus. der flüssigen Phase in Molenbrüchen ist. Wenn nun P_1 und P_2 die Dampfdrucke der reinen Komponenten sind, so lassen sich die Partialdrucke nach Margules durch folgende Exponentialgleichungen wiedergeben, in denen α und β konstante Größen sind.

$$p_1 = P_1 \cdot x^{\alpha_0} \cdot e^{\alpha_1(1-x)} + \frac{\alpha_2}{2}(1-x)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x)^3 \ldots$$

$$p_2 = P_2 \cdot (1-x)^{\beta_0} \cdot e^{\beta_1 \cdot x} + \frac{\beta_2}{2}x^2 + \frac{\beta_3}{3} \cdot x^3 \ldots$$

v. Zawidzki hat diese Gleichungen mit gutem Erfolge experimentell geprüft. Wenn man nun diese beiden Ausdrücke in Reihen entw. und nur ihre ersten Glieder berücksichtigt, so erhält man für p_1 und p_2 folgende angenäherte Ausdrücke:

$$p_1 = P_1 \cdot x + P_1 \cdot x(1-x)^2 \cdot f(x)$$
$$p_2 = P_2(1-x) + P_2(1-x)x^2 \cdot q(x).$$

1) Jahrb. Elch. **14**. 90 (1907).
2) J. chim.-phys. **6**. 500.

Digitized by Google

Wie Wroczynski nun zeigen kann, sind diese Gleichungen identisch mit denjenigen, welche Konowalow aus dem Massenwirkungsgesetz entw. hat. Konowalow hatte geäußert, daß die Form der f- und φ-Funktion einen Schluß auf die Wechselwirkung zwichen den Molekülen der beiden Komponenten zulasse. Indessen weist Wroczynski wohl mit guter Berechtigung darauf hin, daß diese Gleichungen nur Näherungsausdrücke der Differentialgleichung von Duhem-Margules sind, daß man daraus aber keine Schlußfolgerungen über die Art der Wechselwirkung der Moleküle ziehen dürfe.

Einen bemerkenswerten Beitrag zur Theorie der binären Gemische und konz. Lsgg. bringt F. Dolezalek.[1] Er berechnet zuerst die Dampfspannungskurven von Fl.-gemischen beliebiger Konz. Es sei unter Molenbruch das Verhältnis: Molekülzahl der einen Fl. dividiert durch die gesamte Molekülzahl des Gemisches verstanden. Dann sind in einigen Gemischen die Partialspannungen der Komponenten lineare Funktionen des Molenbruches, d. h. die Linien A und A' der Fig. 11. In anderen Fällen steigt die Partialspannung schneller (B und B') oder langsamer (C und C') als der Molenbruch an. Der in den beiden letzten Fällen abweichende Verlauf läßt sich durch die Annahme erklären, daß die Komponenten sich assoziieren oder daß sie miteinander Verbb. bilden. Dolezalek zeigt nun, daß alle Gemische von Nichtelektrolyten dem durch die Grade A wiedergegebenen einfachen Gesetze gehorchen, und daß die Kurven B und C nur scheinbare Ausnahmen bilden. Damit wird gleichzeitig erwiesen, daß die einfachen Beziehungen der verd. Lsgg. bei Nichtelektrolyten bis zu beliebig hohen Konzz. ihre Gültigkeit behalten. Der Molenbruch eines in Lsg. befindlichen Nichtelektrolyten ist dem über der Lsg. herrschenden Partialdrucke dieser Molekülgattung proportional. Enthält das Gemisch per Molekül der

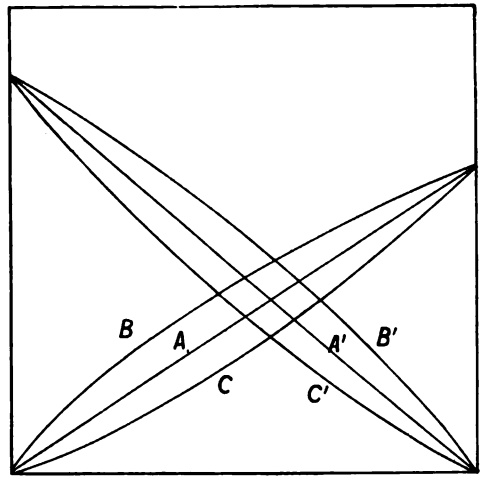


Fig. 11.

1) Z. physik. Chem. **61**. 727.

Digitized by Google

einen Fl. ν Moleküle der zweiten, und bezeichnet man mit p die Partialtension der ersten, mit π die Partialtension der zweiten Fl. über dem Gemisch, so gelten die Gleichungen $p = k\frac{1}{1+\nu}$ und $\pi = x\frac{\nu}{1+\nu}$. Die Konstt. k und x sind die Sättigungsdrucke derjenigen Fll., welche man erhalten würde, wenn es gelänge, die Moleküle des Gasraumes ohne Polymerisation zu kondensieren. Kommen im Gasraum, wie es meist der Fall sein wird, nur einfache Moleküle von Lsg.-mitteln und gelöstem Stoff vor, so gehen diese beiden Grundgleichungen in die Form über: $p = p_0\frac{1}{1+\nu}$ und $\pi = \pi_0\frac{\nu}{1+\nu}$, wo p_0 und π_0 die Sättigungsdrucke der verflüssigten Monomoleküle der beiden Substanzen sind. Den einfachsten Fall, daß die Fll. nur Monomoleküle besitzen und keine chem. Verb. eingehen, also ideale Gemische bilden, findet man in den von v. Zawidzki untersuchten Systemen Benzol-Äthylenchlorid und Äthylenbromid-Propylenbromid vor.

Benzol und Äthylenchlorid bei 49,99°.

Molenbruch $C_2H_4Cl_2$	Partialdruck des C_6H_6		Partialdruck des $C_2H_4Cl_2$	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
0	268,0	(268,0)	0	0
0,150	230,2	228,0	33,6	35,4
0,259	188,8	188,8	70,4	69,6
0,657	92,4	91,9	154,9	155,0
0,920	21,3	21,5	216,7	216,8
1,000	0	0	236,2	(236,2)

Die berechneten Werte sind durch Multiplikation des betreffenden Molenbruches mit der Spannung der betreffenden reinen Komponente erhalten worden.

Dolezalek untersucht dann den Fall, daß die Fll. aus Einzelmolekülen bestehen, sich jedoch teilweise miteinander chem. verbinden. Ein solcher Fall liegt im Aceton-Chloroform-Gemisch vor, wo sich die Verb. $CH_3COCH_3 \cdot CHCl_3$ bildet. Bezeichnet man mit Z_a und Z_c die Anzahl der unverbundenen Aceton- und Chloroformmoleküle, mit Z_{ac} die der verbundenen, so sind die aktiven Massen der drei Stoffe $\frac{Z_a}{Z_a+Z_c+Z_{ac}}$ bzw. $\frac{Z_c}{Z_a+Z_c+Z_{ac}}$ und $\frac{Z_{ac}}{Z_a+Z_c+Z_{ac}}$. Die Gleichgewichtskonst. ist aber $K = \frac{Z_{ac}(Z_a+Z_c+Z_{ac})}{Z_a \cdot Z_c}$. Nun ist $Z_a + Z_{ac}$

Digitized by Google

$=1$ und $Z_c+Z_{ac}=\nu$, also $p=p_0\frac{Z_a}{Z_a+Z_c+Z_{ac}}$ und $\pi=\pi_0\frac{Z_c}{Z_a+Z_c+Z_{ac}}$.

Daraus ergibt sich dann der Acetonpartialdruck zu

$$p=p_0\left[\sqrt{\frac{1}{K}+\frac{\alpha^2}{4}}x-\frac{a}{2}\right],$$

wo $a=\nu-1+\frac{1}{K}(\nu+1)$ ist. Der Partialdruck des Chloroforms ist

$$\pi=\pi_0\left[\sqrt{\frac{1}{K}-\frac{\alpha^{12}}{4}}-\frac{\alpha^1}{2}\right](\pi_0=293{,}1\text{ mm}),$$

wo $\alpha^1=\frac{1}{\nu}\left[1-\nu+\frac{1}{K}(\nu+1)\right]$. In folgender Tabelle befinden sich die gemessenen und nach diesen Gleichungen berechneten Partialdrucke.

Chloroform-Aceton bei 35,17°.

Konzentration $CHCl_3$ Molenbruch	ν	Partialdruck Aceton gemessen	berechnet	Partialdruck Chloroform gemessen	berechnet
0,000	0,000	345	(345)	0	0
0,0595	0,064	323	323	9	8
0,1835	0,225	276	274	32	30
0,2630	0,357	241	241	50	47
0,3613	0,566	200	198	73	73
0,4240	0,736	174	170	89	92
0,5083	1,035	138	134	115	120
0,5812	1,390	109	106	140	147
0,6622	1,962	79	78	170	177
0,8022	4,060	38	38	224	229
0,9177	11,15	13	14	266	268
1,000	∞	0	0	293	(293)

Drittens wird der Fall behandelt, daß eine Fl. nur aus Monomolekülen besteht, die andere sich aber teilweise polymerisiert hat, wie im System C_6H_6—CCl_4, wo der Tetrachlorkohlenstoff zur Association neigt: $2\ CCl_4 \rightleftarrows (CCl_4)_2$. Die Rechnung wird hier in ganz analoger Weise geführt, wie soeben. Die beobachteten und berechneten Partialdrucke stimmen recht gut überein. Die Richtigkeit der Überlegungen findet gerade hier eine gute Stütze darin, daß die Konst. K, die bei der Berechnung des Partialdruckes des Tetrachlorkohlenstoffes angewendet wird, der Benzolkurve entstammt.

Dolezalek zeigt nun weiter, daß sich die Arbeit, die man durch eine Konz.-verschiebung in diesen binären Mischungen erhalten kann, durch die Gleichungen $A=RT\cdot\ln\frac{1+\nu_1}{1+\nu_2}$ bzw.

Digitized by Google

$A' = RT\ln\frac{\nu_2(1+\nu_1)}{\nu_1(1+\nu_2)}$ darstellen läßt, welche also für alle Konzz. Gültigkeit besitzen und bei verd. bzw. hohen konz. Lsgg. in die bekannten Grenzgesetze übergehen.

Die oben abgeleiteten Gleichungen behalten ihre Gültigkeit auch dann, wenn das Gemisch durch Auflösen einer festen Substanz in eine Fl. hergestellt wird.

Die abgeleiteten Gleichungen ermöglichen es ferner, in die Konstitution von reinen Fll. und von Gemischen Einblicke zu tun, wie am System Aceton-Chloroform und Benzol-Tetrachlorkohlenstoff gezeigt wurde.

Schließlich lassen sich auch die Dichten binärer Mischungen mit Hilfe des Molenbruches aus den Dichten der reinen Komponenten berechnen, wie ebenfalls am Aceton-Chloroform-Gemisch gezeigt wird.

H. Masing[1] hat Alkohol-Wasser-Gemische unter verschiedenen Drucken destilliert und die Abhängigkeit der Zus. der Dämpfe von dem herrschenden Drucke beobachtet. Es handelt sich also um Systeme, die sich nicht im Gleichgewichte befinden. Es ergab sich, daß die Flüchtigkeit des Alkohols mit abnehmendem Drucke wächst, indem die im Vakuum erhaltenen Destillate am alkoholreichsten waren. Auch mit einer Reihe anderer organischer Stoffe wurden derartige Versuche ausgeführt. Sie haben vor allem praktisches Interesse und berücksichtigen die grundlegenden Versuche Konowalows nicht.

In exakterer Weise hat A. Makowiecki[2] die Dampfdrucke wäss. Acetonlsgg. gemessen. Er bestimmte die Totaldampfdrucke der Wasser-Aceton-Gemische bei 30,0°, indem er nach der Methode von Will-Bredig bestimmte Luftvolumina hindurchleitete und die dadurch bewirkte Gewichtsabnahme feststellte. Zur Bestimmung der Zus. des Dampfes wurden die mitgeführten Aceton-Wassermengen in festem Kohlendioxyd kondensiert, worauf das Brechungsvermögen der kondensierten Fl. und damit auch ihre Zus. festgestellt wurde. In folgender Tabelle bedeutet X_1 die Zus. der Gemische in Mol-proz. Aceton, X_2 die Zus. der Destillate, π ist der Totaldampfdruck der Gemische in mm Hg, p_a der Partialdruck des Acetons und p_w der des Wassers.

---

1) Chemikerz. **32**. 745.

2) J. Russ. Phys.-Chem. Gesell. **40**. 216.

Digitized by Google

$X_1 =$	100,0	85,0	70,0	50,0	30,0	20,0	15,0	10,0	5,0	0,0
$X_2 =$	100,0	94,0	92,0	91,0	89,8	88,3	86,8	84,1	76,2	0,0
$\pi =$	284,5	270,5	256,0	240,2	220,6	202,0	184,4	157,7	109,2	31,5
$p_a =$	284,5	254,2	235,6	218,6	198,1	178,3	160,0	132,6	83,2	0,0
$p_w =$	0,0	16,2	20,4	21,6	22,5	23,6	24,4	25,1	26,0	31,5

In einer zweiten Abhandlung[1] bestimmt derselbe Vf. nach derselben Methode die Dampfdrucke und die Zus. der Dämpfe der Gemische des Diäthylenäthers mit Wasser.

X_1	n_D^{16}	X_2	π
100,00	1,42402	100,00	120,5 mm
95,00	1,42057	80,84	142,1 „
90,04	1,41852	71,51	153,8 „
80,05	1,41638	63,21	164,7 „
70,07	1,41519	59,34	168,6 „
60,46	1,41439	56,95	169,6 „
55,08	1,41405	56,00	169,6 „
49,94	1,41370	55,08	169,6 „
39,94	1,41315	53,66	167,9 „
30,03	1,41231	51,54	165,5 „
20,08	1,41078	47,87	159,0 „
15,03	1,40905	44,08	152,7 „
10,06	1,40580	38,24	142,6 „
7,52	1,40271	33,84	134,2 „
5,00	1,39739	27,48	124,0 „
0,00	1,33332	0,0	91,9 „

Die Dampfdruckkurve bildet ein Maximum bei 56,5 Mol-proz. Diäthylenäther, so daß also hier ein konstant siedendes Gemisch vorliegt.

Studien über Wasserdampfdestillation hat H. Droop Richmond[2] gemacht. Er leitet für den Fall, daß das Vol. s einer Lsg. durch eingeblasenen Wasserdampf konstant gehalten wird, für die Abhängigkeit der Anzahl Moleküle der gelösten Substanz y, die in der Lsg. bleiben, von der Anzahl der Moleküle Wasser x die Beziehung $\lg y = x \frac{a \cdot c}{s + c}$ ab, wo a und c konstante Zahlen sind. Es muß demnach bei konstant gehaltenem Vol. auch $\frac{\lg y}{x}$ zu jeder Zeit konstant sein. Diese Beziehung prüft Droop Richmond bei der Wasserdampfdestillation der sauren amylalkoholischen Fll., welche man bei

1) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 752.
2) The Analyst **33**. 209, 305.

Digitized by Google

der Gerberschen Milchfettbestimmungsmethode erhält. Es ergeben sich auch wirklich angenähert konstante Zahlen für diese Beziehung. Bei anderen Versuchen, die mit Lsgg. von Ameisen- und Essigsäure in Wasser angestellt wurden und bei denen die Lsg. noch von außen erhitzt wurde, ergaben sich ähnliche befriedigende Resultate. Diese Verhältnisse verdienen es zweifellos, daß sie einmal in größerem Maßstabe und in exakterer Weise geprüft werden.

In einer sehr sorgfältigen Unters. über das Platinthermometer und den Sättigungsdruck des Wasserdampfes zwischen 50° und 200° bestimmten L. Holborn und F. Henning[1] den Siedepunkt des Schwefels bei 760 mm Druck zu 445° der thermodynamischen Skala. Die Abhängigkeit des Siedepunktes des Schwefels vom Drucke läßt sich zwischen den Drucken 650 und 850 mm durch die Gleichung $t = 445{,}00 + 0{,}0912(p - 760) - 0{,}000042(p - 760)^2$ mit einer Genauigkeit wiedergeben, daß die größten Abweichungen $\pm 0{,}06°$ sind.

Der Siedepunkt des Naphtalins wurde zu 218,04° mit einer Genauigkeit von 0,01°, der des Benzophenons zu 306,081° bei 760 mm bestimmt.

Die Sättigungsdrucke des Wassers sind in nebenstehender Tabelle enthalten. Die kursiv gedruckten Werte unterhalb 50° sind nach Beobachtungen von Thiesen und Scheel angefügt. Die Fehlergrenze der Holborn-Henningschen Werte wird durch die Genauigkeit ihres verwendeten Stickstoffthermometers bestimmt und dürfte auch bei 200° den Betrag von $\pm 0{,}02°$ nicht überschreiten.

Den Dampfdruck des Quecksilbers hat T. H. Laby[2] nach sorgfältiger Diskussion der in der Literatur vorliegenden Beobachtungen neu berechnet. Er stellt folgende Formeln auf:
zwischen 15° und 270°:

$$\lg p = 15{,}24431 - \frac{3623{,}932}{T} - 2{,}367\,233 \lg T,$$

zwischen 270° und 450°:

$$\lg p = 10{,}04087 - \frac{3271{,}245}{T} - 0{,}7020537 \lg T.$$

Die kritische Temp. des Quecksilbers liegt wahrscheinlich noch oberhalb 850°.

Im Anschluß an das Nernstsche Wärmetheorem stellt E. Falk[3] auf Grund der Beobachtungen von Zeleny und Smith und von

1) Ann. Phys. (4) **26**. 833.
2) Phil. Mag. (6) **16**. 789.
3) Physik. Z. **9**. 433.

Digitized by Google

Sättigungsdruck des Wassers in mm Quecksilber.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	*4,579*	*4,924*	*5,290*	*5,681*	*6,097*	*6,541*	*7,011*	*7,511*	*8,042*	*8,606*
10	*9,205*	*9,840*	*10,513*	*11,226*	*11,980*	*12,779*	*13,624*	*14,517*	*15,460*	*16,456*
20	*17,51*	*18,62*	*19,79*	*21,02*	*22,32*	*23,69*	*25,13*	*26,65*	*28,25*	*29,94*
30	*31,71*	*33,57*	*35,53*	*37,59*	*39,75*	*42,02*	*44,40*	*46,90*	*49,51*	*52,26*
40	*55,13*	*58,14*	*61,30*	*64,59*	*68,05*	*71,66*	*75,43*	*79,38*	*83,50*	*87,80*
50	92,30	96,99	101,88	106,99	112,30	117,85	123,61	129,63	135,89	142,41
60	149,19	156,24	163,58	171,20	179,13	187,36	195,92	204,80	214,02	223,58
70	233,53	243,8	254,5	265,6	277,1	289,0	301,3	314,0	327,2	340,9
80	355,1	369,7	384,9	400,5	416,7	433,5	450,8	468,6	487,1	506,1
90	525,8	546,1	567,1	588,7	611,0	634,0	657,7	682,1	707,3	733,3
100	760,00	787,5	815,9	845,1	875,1	906,1	937,9	970,6	1004,3	1038,8
110	1074,5	1111,1	1148,7	1187,4	1227,1	1267,9	1309,8	1352,8	1397,0	1442,4
120	1488,9	1536,6	1585,7	1636,0	1687,5	1740,5	1794,7	1850,3	1907,3	1965,8
130	2025,6	2086,9	2149,8	2214,0	2280,0	2347,5	2416,5	2487,3	2559,7	2633,8
140	2709,5	2787,1	2866,4	2947,7	3030,4	3115,3	3202,1	3290,8	3381,3	3474,0
150	3568,7	3665,3	3764,1	3864,9	3968	4073	4181	4290	4402	4517
160	4633	4752	4874	4998	5124	5253	5384	5518	5655	5794
170	5937	6081	6229	6379	6533	6689	6848	7010	7175	7343
180	7514	7688	7866	8046	8230	8417	8608	8802	8999	9200
190	9404	9612	9823	10038	10255	10479	10705	10934	11168	11406
200	11647	11893	12142	12395	12653	12915				

Digitized by Google

Nernst für den Dampfdruck der flüssigen und der festen Kohlensäure die Formeln auf:

$$\lg p'' = -\frac{4970}{4{,}571 \cdot T} + 1{,}75 \lg T - \frac{0{,}03239}{4{,}571} \cdot T + 3{,}17,$$

$$\lg p' = -\frac{6000}{4{,}571 \cdot T} + 1{,}75 \lg T - \frac{0{,}009983}{4{,}571} \cdot T + 3{,}17.$$

Die Leistungsfähigkeit der Formeln geht aus folgender Tabelle hervor.

Temp. in °C	p berech. in Atm.	p beob. Z. u. Sm.	p berech. in cm Hg	p beob. Z. u. Sm.	p beob. N.
— 10°	25,54	25,83			
— 20°	19,24	19,52			
— 30°	14,44	14,21			
— 40°	9,87	9,88			
— 50°	7,13	6,73			
— 60°	4,27	4,35	315	298	
— 70°			151	144	
— 80°			67,3	65,7	
— 90°			27,4	28,8	
— 100°			10,1	11,9	
— 110°			3,3	4,3	
— 120°			0,91	1,4	
— 130°			0,21	0,25	
— 138°			0,0577		0,0600
— 142°			0,0282		0,0278
— 146°			0,0131		0,0123
— 150°			0,0059		0,0050
— 154°			0,0025		0,0024

Die Abweichung bei — 100° zwischen Berechnung und Beobachtung ist wohl darauf zurückzuführen, daß die spez. Wärmen sich nicht linear mit der Temp. ändern.

Die Verdampfungs- und Sublimationswärme ergibt sich aus den Konstt. der Dampfdruckgleichung zu

$$\lambda'' = (4970 + 3{,}5\,T - 0{,}03239\,T^2)\left(1 - \frac{p}{\pi}\right),$$

$$\lambda' = (6000 + 3{,}5\,T - 0{,}009983\,T^2)\left(1 - \frac{p}{\pi}\right).$$

Druck in Atm.	Temp. in °C	λ berechn.	λ beob.
16,77	— 25	3040	3200
1	— 78,9	6219	6266 6257

Digitized by Google

Da zwischen den Werten der Schwefeltensionen von Ruff und von Gruener[1] nicht unbeträchtliche Unterschiede vorlagen, so hat O. Ruff gemeinsam mit H. Graf[2] den Dampfdruck des S bei niederen Tempp. von neuem mit verbesserten Hilfsmitteln gemessen. Sie geben jetzt folgende Tabelle.

t^0	p-S_8 in mm	t^0	p-S_8 in mm
49,7	0,00034	132,2	0,079
78,3	0,0023	133,1	0,088
84	0.0057	141	0,171
99,3	0,0089	147	0,192
104	0.0115	157	0,332
110,8	0,0200	162	0.403
114,5	0.0285	172	0,629
123,8	0,0535	189.5	1,33
131,9	0,081	211,3	3,14

Anger[3] hat die Bestimmung der Tensionen der Hydrate der Arsensäure zu Schlüssen über die Existenz dieser Hydrate benutzt. Das Hydrat $(H_3AsO_4)_2 \cdot H_2O$ besitzt selbst bei -10^0 eine erhebliche Dampftension und gibt bei 12^0 solange Wasser ab, bis ein Salz $H_5As_3O_{10} = H_4As_2O_7 + HAsO_3$ übrig geblieben ist. Die Zus. dieses Salzes soll selbst in einem trockenen Raume zwischen 12^0 und 148^0 dieselbe bleiben. Zwischen 180^0 und 440^0 gibt dieses Salz sein gesamtes Wasser, oberhalb 440^0 auch Sauerstoff ab. Daß in dem noch nicht untersuchten Intervall $148-180^0$ eine Säure entsteht, deren Zus. zwischen As_2O_5 und $H_5As_3O_{10}$ liegt, hält Vf. für unwahrscheinlich. Diese Art der mehr als qualitativen Tensionsschätzung ist doch recht mangelhaft und sollte einmal durch eine exaktere Unters. ergänzt werden.

Die Dampfdrucke des flüssigen Triäthylamins, des 2-, 4-, 6-Trimethylpyridins und ihrer Mischungen mit Wasser hat R. T. Lattey[4] bestimmt.

Kritischer Zustand. — Eine recht erfreuliche vollständige Literaturzusammenstellung über die Veröffentlichungen, welche sich mit den Erscheinungen in der Nähe des kritischen Punktes beschäftigen, bringt G. H. Fabius.[5] Über den experimentellen Teil

1) Jahrb. Elch. **14**. 89 (1907).
2) Z. anorg. Chem. **58**. 209.
3) C. r. **146**. 585.
4) J. Lond. Chem. Soc. **91**. 1959, 1971.
5) Dissert. Leiden 1908.

Digitized by Google

dieser Arbeit, der sich mit den Beobachtungen de Heens und Teichners über die versch. Dichten eines Stoffes oberhalb des kritischen Punktes beschäftigt, ist bereits[1] berichtet worden.

A. Thiel[2] beschreibt eine Vorrichtung zur Füllung von Glasröhren mit flüssigem Kohlendioxyd. Er kondensiert CO_2 in einem Kondensationsrohr in fester Form und sublimiert diesen Schnee dann bei tiefer Temp. in das Druckrohr über, dessen Gewichtszunahme festgestellt wird. Mit diesen Röhren, die er den mit SO_2 oder Äther gefüllten vorzieht, lassen sich die bekannten Eigenschaften des flüssigen CO_2 zeigen. Auch das Schmelzen des festen Kohlendioxyds unter Druck kann man damit demonstrieren. Nach den Erfahrungen des Berichterstatters läßt sich die sachgemäße Füllung der Druckröhren auch in einfacherer und bequemerer Weise erreichen, wenn man das getrocknete CO_2 mittels einer Kapillare in das Druckrohr einleitet, daß in einer geeigneten Kältemischung steht, so daß das Druckrohr größtenteils mit festem CO_2 gefüllt ist. Dann verbindet man mit einem ca. 1 m langen Glasrohr, das unten in Quecksilber eintaucht, nimmt aus der Kältemischung heraus, so daß ein Teil des festen CO_2 verdampft und etwa noch vorhandene Luft austreibt. Nach dem Wiedereintauchen in die Kältemischung wird dann an einer verd. Stelle rasch abgeschmolzen.

Eine eigentümliche Beziehung hatte G. Ter Gazarian[3] früher aufgefunden. Nach ihm ist die Differenz der Tempp., bei welchen zwei Fll. dieselbe Dichte haben, gleich der Differenz ihrer kritischen Tempp. Diese Regel, die für Aceto- und Proprionitril bestätigt worden war, gilt nun[4] auch für Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan und Oktan, nicht aber für Alkohole und Äther.

In einer größeren Abhandlung, die ein umfangreiches Zahlenmaterial enthält, untersucht P. Walden[5] die Abhängigkeit des Ausdehnungsmodulus, der spez. Kohäsion, der Oberflächenspannung von der Konstitution und Molekulargröße der Lsg-mittel und den Zusammenhang dieser Eigenschaften untereinander. Der Ausdehnungsmodulus K, der durch die Dichtegleichung $D = D_0\ (1 - K \cdot t)$ definiert ist, zeigte in 49 untersuchten Fällen keine erkennbare Abhängigkeit vom Molekulargewicht, ist aber umgekehrt proportional der kritischen Temp., und das Produkt aus diesen beiden Größen

1) Jahrb. Elch. **14**. 107 (1907).
2) Z. chem. App-kunde **3**. 240.
3) J. chim.-phys. **4**. 140 (1906).
4) Ib. **6**. 492.
5) Z. physik. Chem. **65**. 129.

Digitized by Google

Substanz	Siede-temp.	Krit. Temp. τ	K	$K \cdot \tau$	β	K_1	$\frac{\beta}{K}$	γ	$K \cdot \gamma$
$Ni(CO)_4$	43,0°	(176,0° ber.)	0,00216	(0,380)	0,00663	0,00532	3,07	14,20	0,031
Äther	34,5°	192,0°	0,00154	0,296	0,00603	0,00516	3,92	16,27	0,025
$HCOOCH_3$	32,3°	213,0°	0,001440	0,307	0,00553	0,00435	3,84	24,62	(0,036)
$SiCl_4$	58,0°	(210,5° ber.)	0,00136	(0,286)	0,00548	0,00462	4,00	17,90	0,025
n-Hexan	68,0°	235,0°	0,00132	0,303	0,00495	0,00402	3,75	17,40	0,023
CH_3COOCH_3	75,5°	245,0°	0,00133	0,326	0,00463	0,00392	3,48	23,60	0,031
$CH_3 \cdot CN$	81,2°	270,0°	0,001334	0,360	0,00400	0,00308	3,00	28,17	(0,038)
$C_2H_5 \cdot CN$	97,0°	286,0°	0,001252	0,358	0,00385	0,00299	3,08	26,37	0,033
$C_2H_5O \cdot NO_2$	87,0°	—	0,001235	—	—	0,00281 (?)	—	29—39	0,036
Acetal	103,2°	(270,0° ber.)	0,001228	(0,332)	—	0,00348	—	21,47	0,026
SO_2Cl_2	70,0°	(269,0° ber.)	0,001227	(0,330)	0,00440	0,00344	3,59	28,45	0,035
CCl_4	76,7°	283,0°	0,001205	0,341	0,00418	0,00337	3,47	25,7	0,031
CS_2	46,0°	280,0°	0,00117	0,328	0,00418	0,00318	3,57	31,30	0,037
C_6H_6	78,0°	281—289	0,00119	0,340	0,00416	0,00329	3,50	28,09	0,033
PCl_3	76,0°	285,5°	0,00117	0,334	0,00414	0,00338	3,54	28,25	0,033
C_2H_5J	72,4°	286,0°	0,00115	0,329	0,00411	0,00328	3,57	29,87	0,034
$SOCl_2$	77,8°	(294,0° ber.)	0,00117	(0,344)	0,00409	0,00310	3,50	30,70	0,036
$CH_3 \cdot NO_2$	101,5°	—	0,00115	—	—	0,00277	—	37,31	(0,043)
Br_2	59,0°	302,3°	0,001086	0,328	0,00381	0,00298	3,51	38,80	(0,042)
CH_3CSN	133,0°	(324°)	0,001055	(0,342)	—	0,00245	—	38,04	(0,040)
$HCOOH$	100,0°	—	0,001005	—	0,00273	0,00202	2,72	37,20	(0,038)
C_6H_5Cl	132,0°	360,7°	0,000969	0,350	0,00310	0,00266	3,20	31,1	0,030
Mesitylen	164,5°	367,7°	0,000937	0,345	0,00314	0,00255	3,35	27,16	0,026
S_2Cl_2	138,0°	—	0,000920	—	0,003007	0,00236	3,27	41,58	(0,038)
Furfurol	160,0°	(423,0° ber.)	0,000895	(0,379)	—	0,00222	—	—	—
$C_6H_5 \cdot CN$	190,0°	426,2°	0,000847	0,361	0,00269	0,00211	3,18	37,50	0,032
Anilin	183,0°	425,7°	0,000845	0,360	0,00261	0,00208	3,09	41,70	0,035
Naphtalin	218,0°	468,0°	0,000830	0,388	0,00249	0,00211	3,00	—	—
$C_6H_5 \cdot NO_2$	208,0°	(459,0° ber.)	0,000802	(0,368)	0,00262	0,00198	3,27	42,59	0,034
Benzylcyanid	232,0°	—	0,000775	—	—	—	—	—	—
Benzylalkohol	206,5°	—	0,000738	—	—	—	—	38,11	(0,028)
Diphenyl-methan	262,0°	(529,0° ber.)	0,000712	(0,377)	0,00222	0,00176	3,12	41,4 (?)	0,030
Glykol	197,4°	—	0,000622	—	0,00205	0,00140	3,30	46,49	(0,029)
H_2SO_4	(273)	—	0,000534	—	0,000631	0,000101	1,18	54,91	(0,029)
Hg	360,0°	—	0,000178	—	0,000513	0,000357	(2,88)	—	(0,067)
				0,34			3,45		(0,032)

Digitized by Google

repräsentiert im Mittel eine Konst. $K \cdot \tau = 0{,}34$. Zwischen Ausdehnungsmodulus und Kompressibilitätskoeff. scheint ein Parallelismus zu bestehen. Nach den Beziehungen, die zwischen Kompressibilität und Oberflächenspannung vorhanden sind, ergibt sich dann, daß der Ausdehnungsmodulus K der versch. Medien im umgekehrten Verhältnis zur Oberflächenspannung γ steht. Es ist $K \cdot \gamma$ im Mittel gleich 0,032. Der Temp-koeff. β der Oberflächenspannung γ beträgt nahezu das 3,45fache des Ausdehnungsmodulus K. Die Temp-koefff. K_1 der „spez. Kohäsion a" und β sind umgekehrt proportional den kritischen Tempp. τ der betreffenden Solvention, und zwar ist $K_1 \cdot \tau = 0{,}94$ und $\beta \cdot \tau = 1{,}16$. Dieser Satz gilt indessen nur für nicht assoziierte Fll.

Für die assoziierten Fll. ergibt sich allgemein, daß das Produkt $K_1 \cdot \tau$ bzw. $\beta \cdot \tau$ von Fall zu Fall einen versch. Wert annimmt, und zwar sind die Produkte durchweg kleiner als die für nichtassoziierte Medien. Der Quotient aus der „molaren Kohäsion" und der absoluten Siedetemp. T_b ist für die nichtassoziierten Fll. eine konstante Größe, $\frac{M \cdot a_l^2}{T_b} = 1{,}16$. Mit Hilfe dieser Konstt. läßt sich der Assoziationsgrad x assoziierter Fll. berechnen. Ist $\mathfrak{R}$ der experimentell bestimmte Wert dieses Quotienten für assoziierte Fll., so ist $\mathfrak{R}$ um so kleiner als 1,16, je größer x ist, und es ist $x = \frac{1{,}16}{\mathfrak{R}}$. Schließlich zieht P. Walden an Stelle der spez. bzw. molaren Kohäsion a^2 bzw. $M \cdot a^2$ die Oberflächenspannung γ heran und betrachtet den Zusammenhang dieser Größe mit dem Mol-vol. und der Siedetemp. Auch hier ergeben sich versch. empirische Regeln, die den Unterschied zwischen assoziierten und nichtassoziierten Fll. hervortreten und gegebenenfalls den Assoziationsgrad x berechnen lassen.

Eine Beziehung zwischen den kritischen Tempp. der Gase und Dämpfe und ihren Absorptionskoeff. und der Viskosität des Lsg-mittels hat W. M. Tate[1] im Anschluß an eine Arbeit von L. W. Winkler aufgestellt. Wenn T_k und T_w die absoluten kritischen Tempp. der gelösten Substanz und des Lsg-mittels Wasser sind, β_0 und β_t die Absorptionskoeff. bei 0^0 und t^0, μ_0 und μ_t die Viskositäten des Wassers bei denselben Tempp., so ist

$$K = \frac{\mu_0 - \mu_t}{\mu_0} \cdot \frac{\beta_0}{\beta_0 - \beta_t} \cdot \sqrt{\frac{T_k}{T_w}}.$$

1) Meddel. Vetenskap-Akad.-Nobel Inst. **1**. 4. 1 bis 9.

Digitized by Google

K berechnet sich nach den Daten Winklers zu 0,90. Mittels dieser Formel berechnet Tate dann die kritische Temp. des Heliums zu 7°.

In recht bemerkenswerter und interessanter Weise hat M. v. Smoluchowski[1] die Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande zu erklären versucht. Nach Donnan sollte die Oberflächenspannung im kritischen Punkte zwar für ebene Flächen verschwinden, nicht aber für kleine Kugelflächen, so daß auch noch im kritischen Zustande kleine Tröpfchen existieren können. Smoluchowski hält diese Annahme für ebenso überflüssig, wie die Konowalowsche Erklärung durch Staubteilchen, welche als Attraktionszentren zu betrachten sind und sich mit einer Fl-schicht umgeben. Er führt die Opaleszenzerscheinung vielmehr auf Ungleichheiten in der Dichte zurück[2], indem die nach den Regeln des Zufalls erfolgte Gruppierung der Gasmoleküle stellenweise eine etwas größere, stellenweise eine etwas geringere Dichte bedingt. Es wird die Wahrscheinlichkeit solcher Verdichtungen in einem beliebigen gasförmigen oder fl. System unter Zuhilfenahme des e^{-hx}-Theorems von Boltzmann-Einstein untersucht. So ist es z. B. 10^{40} mal wahrscheinlicher, daß $(0{,}2\ \mu)^3$ Wasserdampf sich bei einer Temp. von 100,01° und einem Drucke von 760 mm im gasförmigen als im flüssigen Zustande befindet. In der Nähe des kritischen Punktes nimmt nun die Tendenz zur Ausbildung von lokalen Verdichtungen und Verdd. außerordentlich zu. Zur besseren Orientierung in diesen Verhältnissen werden folgende Beispiele betrachtet. Die Anzahl der in einem Würfel von der Kantenlänge einer Lichtwellenlänge $(0{,}6\ \mu)^3$ enthaltenen Gasmoleküle ist unter normalen Verhältnissen $9 \cdot 10^6$, und die mittlere Abweichung von der normalen Dichte wird zu $\delta = 2{,}7 \cdot 10^{-4}$ berechnet. Dasselbe Vol. würde im kritischen Punkte des Äthyläthers $5{,}4 \cdot 10^8$ Äthermoleküle enthalten, und δ würde $7{,}2 \cdot 10^{-3}$ sein. Es werden also solche Vol-teile im Mittel mehr wie einproz. Dichteunterschiede aufweisen. Eine solche „Körnigkeit“ der Struktur müßte sich aber durch das Auftreten der für trübe Medien charakteristischen optischen Erscheinungen — der Opaleszenz und des sogenannten Tyndall-Phänomens — bemerkbar machen, wie es ja auch nach den Beobachtungen von Altschul, Wesendonck u. a. im kritischen Zustande wirklich zutrifft. Ganz analoge Opaleszenzerscheinungen

1) Ann. Phys. (4) **25**. 205.
2) Boltzmann-Festschrift 626 (1904).

Digitized by Google

sind auch als charakteristisches Merkmal einer anderen Art kritischen Zustandes bekannt, nämlich des „kritischen Lsg-punktes“ teilweise ineinander lsl. Fll. Die Erklärung dürfte hier wohl in gleicher Weise wie oben zu geben sein.

Hier sei noch ein Vortrag mit Demonstrationen von W. H. Keesom[1] über kritische Opaleszenz und Brownsche Bewegung erwähnt.

Nachdem schon Avogadro 1819 darauf hingewiesen hatte, daß man die Eigenschaften der Stoffe bei ihren Siedepunkten vergleichen müsse, zeigte Guldberg, daß die Siedepunkte in dem Sinne van der Waals' korrespondierend seien, als sie gleich $^2/_3\,\tau$ wären. Kurbatow[2] hat nun das Verhältnis der Siedetemp. zur kritischen Temp. für mehr als 100 Fll. berechnet. Er findet, daß dieses Verhältnis selbst in homologen Reihen nicht konstant und gleich $^2/_3$ ist, sondern wächst. Er schlägt folgende Fassung der Avogadro-Guldbergschen Regel vor: Bei allen Stoffen, außer denen, die im Molekül weniger als 5 C-Atome besitzen, und kein hohes Molekulargewicht haben, ist das Verhältnis der Siedetemp. zur kritischen Temp. im Mittel 0,666. Beim Übergang von den niedrigeren Gliedern der Reihe, wo es 0,580 ist, vergrößert es sich, bei den höheren untersuchten Gliedern den Wert 0,700 erreichend.

Es ist klar, daß derartige Regeln wenig Wert haben, bis das in ihm versteckte Gesetz aufgefunden worden ist.

III. Homogene Gleichgewichte und Zustand in Lösungen.

Allgemeines. — Während Fll. langsam eintretenden Rkk. gegenüber keine merkliche Rk. zeigen, kann man bei sehr schnell eintretenden Deformationen elastische Kräfte erwarten. G. Tammann und L. Lauer[3] haben eine derartige Verschiebungselastizität in einigen Fällen beobachten können, als sie einer in die betreffende Fl. tauchenden Kugel durch einen kräftigen, aber sehr kurzen Impuls eine Drehung erteilten, da nach Aufhören des Impulses eine kleine Rückdrehung eintrat. Als Fll. wurden geschmolzenes Betol mit 1,5% Rohrzucker, Glyzerin und Wasser benutzt.

---

1) Chem. Weekblad **5**. 673.
2) J. Russ. phys.-chem. Gesell. **40**. 813.
3) Z. physik. Chem. **63**. 141.

Digitized by Google

Vor längerer Zeit hatte Brühl[1] geäußert: „Die aggregatspaltende, ionisierende und tautomerisierende Kraft der Lsg-mittel — die Medialenergie — ist mit Wärmeenergie zwar nicht identisch, steht aber zu derselben in naher Beziehung.“ Ferner hatte Brühl aus seinen Unterss. geschlossen, daß die org. Lsg-mittel sich bezüglich ihrer Fähigkeit, Enol-Keton-Desmotrope zu isomerisieren, im wesentlichen in zwei Gruppen einreihen lassen: einmal solche mit großen DCC resp. großen Diss-vermögen, die eine schnelle Umlagerung veranlassen, und zweitens in solche mit kleinen Konstt., die nur langsam isomerisierend wirken. Einige Jahre später fand Dimroth[2]: „Bei den meisten der bisher studierten Verbb. ist die Umlagerungsgschw. in gut diss. Medien, Wasser, Alkohol usw., am größten und nimmt im allgemeinen in derselben Reihenfolge ab wie die diss. Kraft abnimmt. Bei einer zweiten Gruppe von Verbb. aber ist die Umlagerungsgschw. in gut diss. Medien am kleinsten und steigt mit abnehmender DC an. Zu diesen vermeintlichen Beziehungen zwischen DC und isomerisierender Kraft org. Lsg-mittel bei Enol-Keton-Desmotropen bringen nun A. Michael und H. Hibbert[3] experimentelles Material. Sie haben die Gleichgewichte zwischen den Enol- und Ketonformen des Dibenzoylacetylmethans und des Diacetbernsteinsäureäthylesters in versch. Lsg-mitteln bestimmt und kommen zu dem Schluß, daß zwischen der DC bzw. dem Diss-vermögen, Assoziationsfaktor, Verdampfungswärme, Medialenergie eines org. Lsg-mittels und der Isomerisierungsgschw. in demselben keine einfache Beziehung besteht. Die Gschw. und die Grenze der Isomerisierung in einem org. Lsg-mittel sind voneinander unabhängig; auch letztere steht nicht in einem einfachen Verhältnis zu den oben genannten physik. Konstt. Das Isomerisierungsvermögen eines org. Lsg-mittels bildet keine konstante Eigenschaft desselben, sondern ist von der chem. Natur des betreffenden desmotropen Stoffes abhängig. Dieses gilt sowohl von der Richtung, indem dasselbe Lsg-mittel bald enolisieren, bald ketisieren kann, als auch von dem relativen Werte dieses Vermögens.

Eine neue Theorie der Lsgg., die sich auf eine einfache Beziehung zwischen Dampfdruck und Konz. gründet und die den an konz. Lsgg. beobachteten Erscheinungen sehr gut Rechnung zu tragen scheint, ist von H. L. Callendar[4] entw. worden. Um die Abhängigkeit des Dampfdruckes p vom hydrostatischen Drucke P, die

1) Z. physik. Chem. **30** 1 (1899).
2) Lieb. Ann. **335**. 1 (1904).
3) Berl. Ber. **41**. 1080.
4) Z. physik. Chem. **63**. 641; Proc. R. Soc. **80**. 466.

Digitized by Google

durch die bekannte Gleichung $v \cdot dp = V \cdot dP$, wo v und V die spez. Volumina der Fl. und des Dampfes sind, wiedergegeben werden, anschaulich darzustellen, bedient sich Callendar der „Dampfsiebmethode“. Die Fl. ist in einem langen, senkrechten Rohr enthalten, das mit sehr vielen feinen Löchern versehen ist, durch die nur der Dampf, nicht aber die Fl. hindurch kann. Wenn ein solches Rohr in einem isothermen System von Dampf umgeben ist, muß sich die Fl. an allen Punkten mit ihrem Dampf im Gleichgewicht befinden, wodurch man unmittelbar zu der Gleichung $v \cdot dp = V \cdot dP$ gelangt. Hat man eine Lsg. im Dampfsiebrohr, so wird sich ebenfalls rasch Gleichgewicht einstellen, sei es durch Verdampfung, sei es durch Kondensation. Wenn die Löcher im Dampfsieb fein genug sind, um nur den Dampfmolekeln den Durchgang zu gestatten, so kann man sich vorstellen, wie die Lsg-säule ohne Störung des Gleichgewichtes von der Lsg-mittelsäule umgeben ist. Man kann also auch eine halbdurchlässige Wand, wie man sie gewöhnlich bei osmotischen Betrachtungen voraussetzt, so ansehen, als ob sie in Wirklichkeit ein Dampfsieb darstellt, das nur für Dampf durchdringbar ist. Eine solche Annahme scheint nach Callendar mit keiner der wohlbekannten Tatsachen hinsichtlich des osmotischen Druckes unvereinbar zu sein und soll nach ihm eine etwas einfachere physik. Auffassung der Erscheinungen der Osmose gewähren. Dieses Dampfsieb wird nun als „Dampfsiebkolben“ von Callendar bei versch. Prozessen angewendet. Er zeigt z. B. mit seiner Hilfe, daß die Dampfdrucke von Lsg. und Lsg-mittel, die durch eine halbdurchlässige Wand getrennt sind und im Gleichgewichte stehen, die gleichen sind. Er untersucht mit Hilfe des Dampfsiebkolbens die Änderung der Konz. einer Lsg. in einer senkrechten Säule, die Änderung des osmotischen Druckes mit dem hydrostatischen Drucke und gibt für den ersten Fall ein Rechenbeispiel. Es wird weiter die Analogie mit dem isothermen Kreisprozeß erörtert, der Einfluß des Druckes auf die latente Verdampfungswärme und die Theorie des osmotischen Druckes. Die versch. Theorien des osmotischen Druckes teilt Callendar in vier Klassen ein: Gasdrucktheorie, Oberflächenspannungstheorie, Association- oder Hydrattheorie und Dampfdrucktheorie. Es ist nach ihm wahrscheinlich, daß jede dieser Theorien einige richtige Bestandteile enthält und daß sie vielleicht bis zu einem gewissen Grade nur versch. Betrachtungsweisen derselben Sache sind. Die Dampfdrucktheorie scheint wohl die praktischste zu sein. Es bleibt nun noch übrig, zu versuchen, ob sich der Dampfdruck einer Lsg. theoretisch auf irgendeine einfache Weise mit ihrer mol. Konstitution in Be-

Digitized by Google

ziehung setzen läßt. In Verfolgung eines Poyntingschen Gedankens nimmt Callendar hinsichtlich der Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Zahl der Moleküle in der Lsg an, daß das Dampfdruckverhältnis $\frac{p''}{p'}$ von Lsg. und Lsg-mittel gleich dem Verhältnis der Anzahl freier Moleküle an gelöstem Stoff zu der Gesamtanzahl der Moleküle in der Lsg. ist, statt nur zu der Anzahl der Moleküle des Lsg-mittels. Gemäß dieser Anschauung wird jeder Molekularkomplex nur als einzelnes Molekül behandelt, und es ist in erster Annäherung nebensächlich, wieviel Lsg-mittelmoleküle er enthält. Wenn jedes Molekül gelösten Stoffes sich mit a Molekeln Lsg-mitteln verbindet, so ist das Verhältnis der Dampfdrucke $p'' = \frac{N - an}{N - an + n}$, woraus sich die relative Dampfdruckerniedrigung $\frac{p' - p''}{p'} = \frac{n}{N - an + n}$ und die Gefrierpunktserniedrigung der Lsg. $\frac{p' - p''}{p'} = \frac{n}{N - an}$ ergibt. Vf. bespricht dann noch die Gefrierpunktserniedrigungen in konz. Lsgg. und versucht eine genaue Gleichung für die Dampfdrucke von Eis und Wasser in Ausdrücken der spez. Wärmen zu geben. Zum Schluß wird noch der Einfluß der Verd-wärme besprochen und gegen die Jonessche Hydrattheorie polemisiert.

Massenwirkungsgesetz. — Wenn man die Molekularhypothese als richtig betrachtet, so ergibt sich das Massenwirkungsgesetz daraus als logische Folgerung, wie S. Wojnicz-Sianozencki[1] mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung beweist.

Daß die einfache Formel des Massenwirkungsgesetzes für besondere Fälle auch komplizierte Formen annehmen kann, sucht W. Bancroft[2] darzulegen. Er geht von dem Falle aus, daß eine flüssige Phase AB durch Diss. in zwei miteinander nicht oder nur teilweise mischbare flüssige Komponenten A und B zerfällt, die sich aber in der Verb. AB zu lösen vermögen. Ein Beispiel wäre z. B. die Diss. Chloralhydrat $\rightleftarrows$ Chloral + Wasser. Das thermodynamische Potential μ_{AB} der Verb. muß gleich der Summe der thermodynamischen Potentiale der Bestandteile sein, gleich $\mu_A + \mu_B$. Tritt Auflsg. in einer dritten Phase ein, so müssen sich die Potentiale der Komponenten gegenseitig beeinflussen, jedoch ist die Funktion dieses Einflusses nicht bekannt. Unter gewissen einfachen Annahmen erhält

1) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**. 1676.
2) J. Physic. Chem. **12**. 30.

Digitized by Google

man aber so für das einfache Massenwirkungsgesetz kompliziertere Ausdrücke, die sich bisher aber nicht haben prüfen lassen.

Die reversible Umsetzung zwischen Bleioxalat und Salzen, z. B. $PbC_2O_4 + 2\,NaCl \rightleftarrows PbCl_2 + C_2O_4Na_2$, haben H. Cantoni und L. Mauri[1] quantitativ zu verfolgen versucht, ohne das Problem allerdings unter Berücksichtigung des Massenwirkungsgesetzes zu erschöpfen, obwohl gerade hier ein recht geeignetes Beispiel vorzuliegen scheint.

Mit dem Einfluß des Lsg-mittels auf die Gleichgewichtskonst. haben sich L. Pissarjewski und J. Levites[2] beschäftigt und gefunden, daß er recht bedeutend sein kann. So ist z. B. die Konst. K der Rk. $CaSO_4 + 2\,OH' \gtrless SO_4'' + Ca(OH)_2$ in einer 23,7 proz. mannitwäss. Lsg. um das 11fache und in einer 10,5 proz. glyzerin-wäss. Lsg. um das 19fache kleiner als in Wasser. Die Konst. K der Rk. $Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \gtrless Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag$ ist in 10,5 proz. Mannit ungefähr um das 16fache kleiner als im Wasser. Der Vergleich der Änderungen der freien Energie der Rk. $CaSO_4 + 2\,OH' \gtrless SO_4'' + Ca(OH)_2$ im Wasser und versch. alkohol-wäss. Lsgg. (methylalkohol.-, äthylalkohol-, glykol-, glyzerin- und erythrit-wäss. Lsgg.) von gleichem Gehalt an Molen des betreffenden Alkohols führt zur folgenden, empirisch festgestellten Abhängigkeit $A = A_w - 100\,B \cdot \eta$, wo A die Änderung der freien Energie im gegebenen Lsg-mittel, A_w die im H_2O, B die Anzahl Hydroxyle enthaltenden Radikale des zum H_2O hinzugefügten Alkohols und η die relative Reibung des betreffenden Lsg-mittels ausdrücken. In den Fällen, wo die Diss-grade der reagierenden Substanzen in den zu vergleichenden Lsg-mitteln ein und dieselben sind, muß wahrscheinlich eine einfache Abhängigkeit der freien Energie der gegebenen Rk. von der inneren Reibung des Lsg-mittels in der Form $A \cdot v = K$ existieren. Bei allmählichem Hinzusetzen von Glyzerin zu H_2O verkleinert sich die Änderung der freien Energie der Rk. $CaSO_4 + 2\,OH' \gtrless SO_4'' + Ca(OH)_2$ und dabei auf solche Weise, daß das Produkt aus dem Betrag der freien Energie und der Anzahl der zum Wasser hinzugesetzten Glyzerinmoleküle eine Konst. ergibt. Der bedeutende Einfluß des Lsg-mittels auf die Gleichgewichtskonst. kann angewandt werden zur Lsg. der Frage nach der Bestimmung der Änderungen der freien Energie der nicht umkehrbaren Rkk.

Auf Veranlassung von Le Blanc hat J. H. Davies[3] die Bildung und Zers. von Ammoniak durch die stille elektrische Entladung

1) Bull. soc. chim. [4] **3**. 929.
2) Z. physik. Chem. **63**. 467.
3) Ib. **64**. 657; Z. f. Elektroch. **14**. 361.

Digitized by Google

in einem Siemensrohre untersucht. Vor allem wurde darauf geachtet, ob das Massenwirkungsgesetz auch hier seine Gültigkeit behält. Der Verlauf der Rk. läßt sich sehr gut durch eine Rk-gleichung erster Ordnung wiedergeben, und zwar besser durch eine Gleichung erster Ordnung als durch eine Gleichung zweiter Ordnung. Indessen hat man es hier nicht mit einer gewöhnlichen chem. Rk. zu tun; denn der Temp-koeff. ist nur 0,1 mal so groß wie der für die gewöhnlichen chem. Rkk., und von derselben Größe wie für photochem. Vorgänge. Bei einer stöchiometrischen Mischung von H_2 und N_2 betrug die im Gleichgewichte gebildete NH_3-Menge 3 % der Gasmischung, d. h. 6 % der in maximo möglichen Ausbeute. Eine Berechnung der Konstt. $\frac{[N_2][H_2]^3}{[NH_3]^2}$ zeigte, daß das Massenwirkungsgesetz hier nicht zur Geltung kam.

Gasgleichgewichte. — Die Unterss. über das Ammoniakgleichgewicht, deren Besprechung schon im vorhergehenden Berichtsjahre[1] einen größeren Raum, ihrer Bedeutung für die Technik und auch für die Theorie entsprechend, einnahm, sind von F. Haber und R. Le Rossignol[2] in äußerst präziser Weise weitergeführt worden. Haber und seine Schüler hatten das NH_3-Gleichgewicht bisher bei versch. Tempp., aber gewöhnlichem Drucke von beiden Seiten her bestimmt, während Nernst gleichzeitig auch ziemlich hohe Drucke angewendet hatte. Im Verein mit R. Le Rossignol hat nun F. Haber die Bestimmung des NH_3-Gleichgewichtes ebenfalls unter Druck untersucht. Sie konstruierten einen App., mit dem es ihnen möglich war, bis 975° bei 30 Atm. ebenso leicht und genau zu arbeiten, wie man es seit langem mit Gasen unter gewöhnlichem Druck tut. Das N_2-H_2-Gemisch wurde durch Zers. von NH_3 mittels eines glühenden Pt-Drahtes gewonnen und in Metallwaschflaschen vom unzersetzten NH_3 befreit. Der eigentliche Rk-raum bestand aus einem Quarzrohr von 30 cm Länge, 5 mm lichter Weite und 3 mm Wandstärke, das in eine Kapillare auslief und in einem horizontalen Heräusofen auf die gewünschte Temp. erhitzt wurde. Als Katalysator wurde meistens Eisen verwendet, dem geglühter Asbest als Träger diente. Die Einzelheiten der sehr sinnreichen Versuchsanordnung müssen im Original nachgesehen werden. Die sehr sorgfältig, unter Beobachtung aller erdenklichen Vorsichtsmaßregeln ausgeführten Versuche ergaben folgendes Resultat:

1) Jahrb. Elch. **14**. 112. (1907).
2) Z. f. Elektroch. **14**. 181.

Digitized by Google

Temp.	% NH_3 bei 30 Atm. ($N_2 : H_2 = 1 : 3$)	$K_p \cdot 10^4$
700°	0,654	6,80
801°	0,344	3,56
901°	0,207	2,13
974°	> 0,144	> 1,48

Hier ist K_p die Gleichgewichtskonst. $K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}}$. Bezeichnen wir mit x den %-Gehalt, mit p_x den Partialdruck irgendeines der drei am Vorgang beteiligten Gase, mit P den Gesamtdruck, so ist $0{,}01 \cdot x \cdot P = p_x$ und folglich $K_p \cdot P = \frac{[NH_3]}{[N_2]^{1/2}[H_2]^{3/2}}$. Solange nun das Produkt $[N_2]^{1/2} \cdot [H_2]^{3/2}$ konstant bleibt, ist der %-Gehalt an NH_3 im Gleichgewichte dem Gesamtdruck P proportional. Das ist bei den Haberschen Versuchen der Fall. Man kann die dem Gleichgewichte bei 1 Atm. Druck entsprechenden %-Gehalte NH_3 aus den bei 30 Atm. ermittelten Zahlen durch Division mit 30 ableiten. Die Übereinstimmung ist eine recht gute zu nennen.

Die Gleichgewichtskonst. K_p von Haber und Rossignol, die hier neu ermittelt sind, weichen indessen von den von Nernst und Jost bestimmten noch immer erheblich ab, da sie 30 bis 40% höher sind als diese. Während die Nernstschen Zahlen sich durch die Gleichung $\lg K_p = \frac{14010}{4{,}571 \cdot T} - 6{,}43$ wiedergeben lassen, stellen Haber und Le Rossignol für ihre Werte die Gleichung $\lg K_p = \frac{12800}{4{,}571 \cdot T} - 6{,}06$ auf. Etwas besser noch werden die Gleichgewichtskonstt. für versch. Tempp. durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\lg K_p = \frac{2215}{T} - 3{,}626 \lg T + 3{,}07 \cdot 10^{-4} T + 2{,}9 \cdot 10^{-7} T^2 + 4{,}82.$$

Einige kleine Bemerkungen von F. Jost[1] zu dieser Arbeit sowie eine Erwiderung Habers[2] dazu sind ohne wesentliche Bedeutung. Die Unters. von F. Jost über die Lage des Ammoniakgleichgewichtes, über welche bereits im vorhergehenden Berichtsjahre[3] nach einem von W. Nernst gegebenen Auszuge berichtet worden war, ist jetzt ausführlich erschienen.[4]

F. Haber und A. Koenig[5] haben eine sehr interessante und ergebnisreiche Unters. über die Stickoxydbildung im Hochspannungs-

1) Z. f. Elektroch. **14**. 373. 2) Ib. **14**. 513.
3) Jahrb. Elch. **14**. 112 (1907). 4) Z. anorg. Chem. **57**. 414.
5) Z. f. Elektroch. **13**. 725 (1907); **14**. 689 (1908).

Digitized by Google

bogen abgeschlossen. Im Anschluß an eine Vorstellung von Muthmann und Hofer nimmt man gewöhnlich an, daß die Stickoxyderzeugung im Lichtbogen ein thermischer Vorgang ist, der sich gleichsam in einer heißkalten Röhre abspielt. Warburg hat dazu im Gegensatz die Vorstellung entw., daß die kinetische Energie der bewegten Gasionen und besonders der Elektronen zur Stickoxydbildung unmittelbar beim Zusammenstoß verwendet werden könnte. In diesem Falle werden in dem Lichtbogen Stickoxydkonzz. auftreten können, die nach der Muthmann-Hoferschen Vorstellung nicht möglich sind. Faßt man die kinetische Energie der im elektrischen Feld bewegten Ionen thermisch auf, so läuft die Warburgsche Auffassung auf den Gedanken hinaus, daß der Erreichung einer Mitteltemp. in der Gasmasse ein Zustand vorhergeht, in dem sehr heiße Gaspartikelchen neben relativ kalten sich befinden. Der Ausgleich dieser Temp-unterschiede kommt dann der NO-Bildung zugute.

Um zwischen diesen beiden Anschauungen eine experimentelle Entscheidung zu treffen, stellen Haber und König Versuche mit einem Lichtbogen an, der zwischen Elektroden von 6,5 bis 10,5 cm Entfernung in einem, außen mit Wasser gekühlten Glas- oder Quarzrohre brannte. Der Lichtbogen wurde mit Wechselstrom von 50 Wechseln betrieben, dessen Spannung auf 5000 bis 10000 Volt transformiert wurde. Die Beschaffenheit der Elektroden, der Gasdruck und die Spannung sind von Einfluß auf die Ausbeute an NO, das in H_2O_2-Lsg zu HNO_3 oxydiert und dann titrimetrisch bestimmt wurde. Bei etwa 100 mm Druck sind folgende Resultate sicher erreichbar.

Gasmischung		Vol.% NO	$K = \frac{[NO]}{[N_2]^{1/2}[O_2]^{1/2}}$	Thermodyn. ber. Temp.	
% O_2	% N_2			nach Haber	Nernst
20,9	79,1	9,8	0,284	4365	4334
48,9	51,1	14,4	0,337	4686	4650
44,4	55,6	14,3	0,337	4686	4650
75,0	25,0	12,77	0,357	4805	4767
81,7	18,3	12,1	0,397	5042	5000

In den letzten beiden Reihen sind die Tempp. angegeben, welche sich aus den Gleichgewichtskonstt. durch Extrapolation der Nernstschen Gleichgewichtsbeobachtungen ergeben. Die Vorstellung, daß diese Tempp. wirklich in dem App. geherrscht haben, ist ganz unwahrscheinlich. Dagegen sind alle Beobachtungen mit der Annahme im Einklange, daß die Mitteltemp. unter 3000° blieb, und zwar bei einem Werte, bei dem das Gleichgewicht noch wenig beweglich ist, so daß durch Elektronenstoß erzeugtes NO der thermischen Zer-

Digitized by Google

störung entgeht. Damit dürfte die von Warburg und Leithäuser an den Glimmstromphänomenen in der Nähe der gewöhnlichen Temp. bewiesene Bedeutung des Elektronenstoßes für die NO-Erzeugung auch für die Lichtbogenentladung soweit wahrscheinlich gemacht worden sein, als es ohne exakte mathematische Formulierung der Verhältnisse möglich ist. In der Luftflamme wird das Elektronenstoßphänomen durch übergelagerte thermische Einflüsse so weit verwischt, daß die rein thermische Auffassung den Verhältnissen gerecht wird. Die Luftflamme ist aber keineswegs von der Bogenentladung untrennbar, und ihre Vermeidung ist die Quelle der beobachteten, ungewöhnlich hohen NO-Konzz. Im Gegensatz zu den bisherigen Vorstellungen ergibt sich hieraus, daß nicht die Erzielung einer extremen Temp. und die sich anschließende Abschreckung, sondern die Herst. kalter Bögen die besten Ergebnisse erhoffen läßt.

Diese Ansicht nun, daß man es hier nicht mit einem thermischen, sondern mit einem elektrischen Gleichgewichte zu tun hat, haben Haber und König in ihrer zweiten Abhandlung noch weiter bestätigen können. Während die Lage der thermischen Gleichgewichte der drei Gase N_2, O_2 und NO nur durch die Temp. und die Massenwirkungen gekennzeichnet ist, versteht man unter dem elektrischen Gleichgewichte ein solches, bei welchem für den stationären Zustand noch ein bestimmter elektrischer Energieaufwand in der Zeiteinheit erforderlich ist, dessen Betrag für die Größe der Abweichung vom thermischen Gleichgewichtszustande bestimmend ist. Zur Bestimmung des Gleichgewichtes gingen die Vff. nicht nur von N_2-O_2-Gemischen versch. Zus., sondern auch von NO aus. Es konnten so die ungewöhnlich hohen NO-Gehalte von nahezu 10 % bei Luft und 14,5 % bei dem hälftigen Gemisch von beiden Seiten her erreicht werden, und zwar bei Tempp. der Entladungsbahn, die höchstens Hunderte, keineswegs aber Tausende von Graden über dem Schmelzpunkt des Pt lagen und die einem Temp-gebiet angehören, in welchem der Zerfall des NO noch relativ langsam geschieht. Der elektrische Charakter der beobachteten NO-Gleichgewichte im gekühlten Hochspannungsbogen unter starkem Minderdruck dürfte damit bewiesen sein.

Einen sehr interessanten und fesselnden Vortrag hat F. Haber[1] über die Bunsenflamme gehalten, in dem er unter Benutzung neuerer und älterer Unterss. seiner Schüler die versch. Gleichgewichte zwischen den Gasen in der Bunsenflamme auch thermometrisch zu benutzen

1) Z. f. Elektroch. **14**. 571.

Digitized by Google

versucht. Die Konst. des Wassergasgleichgewichtes $K = \frac{[H_2O] \cdot [CO]}{[CO_2] \cdot [H_2]}$ steigt mit der Temp., so daß die Analyse der abgesogenen Gase ein chem. Mittel zur Temp-bestimmung, allerdings ein wenig empfindliches, liefert. Wesentlich empfindlichere und bequemere Thermometer geben die Rkk. $CO + {}^1/_2 O_2 \rightleftarrows CO_2$ und $H_2 + {}^1/_2 O_2 \rightleftarrows H_2O$, aus welchen sich die Wassergasrk. als Differenz zusammensetzt. Wegen der Geringfügigkeit der CO_2- und H_2O-Spaltung unter 2000° kommen sie wesentlich für höhere Tempp. in Betracht. Haber und Le Rossignol haben das Diss-gleichgewicht des CO_2 dicht über der Spitze des Innenkegels einer Flamme abzufangen und zu bestimmen gesucht, in welcher CO, gemengt mit dem stöchiometrischen O_2-Betrage, brannte. Die dazu erforderliche Absaugekapillare bestand aus einer Silberkapillare, die mit einem Kühlmantel versehen war. Für diese Kohlenoxydflamme ergab sich die Gleichgewichtskonst. $K = \frac{[CO_2]}{[CO]} \cdot p_{O_2}^{-1/2} = 4{,}4$, wenn p_{O_2} den Partialdruck des Sauerstoffes bezeichnete. Dieser Wert der Gleichgewichtskonst. entspricht einer Temp. von 2600°.

Die Rk. darf indessen unter diesen Bedingungen nicht als völlig „rein" betrachtet werden, da eine Erhöhung des CO-Gehaltes im Brenngase keine Vergrößerung, sondern eine Verkleinerung von K bewirkt. Es ist dies wohl darauf zurückzuführen, daß bei diesen hohen Tempp. Sauerstofformen unter Wärmeverbrauch im Gase auftreten, die sich beim Abschrecken nicht mehr stabilisieren lassen und so wirken, als wenn dem O_2 eine abnorm hohe spez. Wärme eigen wäre. Versuche, die Haber und Hodsman mit der Flamme des Wasserstoffknallgases durchführten, ergaben dieselben Resultate. Schließlich wurde an der Azetylensauerstoffflamme nach derselben Methode nachgewiesen, daß man nicht über die Gleichgewichtswerte hinausgelangt, welche Tempp. von ungefähr 2700° entsprechen. Offenbar werden die Rkk. bei höheren Tempp. zu unrein; die beim Abschrecken nicht stabilisierbaren Sauerstofformen erreichen einen zu hohen Betrag.

Es wird dann die frühere Behauptung Habers gestützt, daß die grüne Farbe des Innenkegels der Bunsenflamme auf eine Rkstrahlung zurückzuführen ist.

Schließlich berichtet Haber noch über die von ihm und Richardt schon früher beobachtete merkwürdige Tatsache, daß sich das Wassergasgleichgewicht von 1250° an aufwärts beim Passieren des äußerst dünnen Innenkegels herstellt, während es sich bei 1500° außerhalb

Digitized by Google

des Innenkegels nur relativ langsam mit der Temp. verschiebt. Diese katalytische Wirkung des Innenkegels steht im Zusammenhange mit seinem elektrischen Leitv., das vielmals größer ist als das der in ihm aufsteigenden Gase. Man muß demnach wohl einen engen Zusammenhang zwischen dem Leiten, dem Leuchten und der Rk-beschleunigung im Innenkegel der Bunsenflamme annehmen.

Beiträge zur Thermodynamik des Sulfurylgleichgewichtes hat M. Trautz[1] geliefert, und zwar hat er zunächst die Dunkelgleichgewichte in den Kreis seiner Unterss. gezogen. Es wurde zuerst der Dampfdruck des SO_2Cl_2 von -78^0 bis zur Siedetemp. bestimmt, sodann die mol. Verdampfungswärme bei $69{,}2^0$ zu 6667 cal., bei $69{,}13^0$ zu 6683 cal., bei $64{,}52^0$ zu 6718 cal. und bei $64{,}02^0$ zu 6829 cal. Der kritische Druck wird zu $\pi = 55$ Atm. $\pm$ 10 geschätzt. Für die mol. Wärme C_p findet Trautz die Werte 15,1, 15,68, 15,28 und 15,68. Es ergab sich dann weiter[2], daß Zerfall und Bildung von SO_2Cl_2 im Dunkeln zwischen 100^0 und 192^0 zu Gleichgewichten $SO_2 + Cl_2 \rightleftarrows SO_2Cl_2$ führen, die dem Massenwirkungsgesetz gehorchen. Die Erreichung der Gleichgewichte war nur mit Tierkohle als Katalysator möglich. Im Gleichgewichte ist Sulfurylchlorid schon bei 100^0 zu 91 % diss. Die Gleichgewichtskonst. in Atm.-Partialdrucken sind:

Temp.	% Diss.	K
102	91,24	2,37
109	92,86	3,0
110,6	94,0	3,7
136,8	96,68	7,05
138,3	97,0	8,02
158,6	97,3	8,9
176,8	98,0	11,7
178,5	98,04	13,5
191,1	98,70	13,06.

Mit Hilfe der Dampfdruckmessungen, der Bestimmungen der spez. Wärmen des Sulfuryldampfes und der Verdampfungswärme sollten diese Gleichgewichtskonstt. dann noch an den Nernstschen Formeln geprüft werden, indessen war die Übereinstimmung zwischen Versuch und Berechnung recht mäßig.

Die Bestimmungen der Dampfdichte des Wassers führten bekanntlich zu der Annahme, daß im Wasserdampf neben sehr vielen H_2O-Molekülen auch einige wenige $(H_2O)_2$-Moleküle vorhanden sind.

1) Z. f. Elektroch. **14**. 271. 2) Ib. **14**. 534.

Digitized by Google

Auf Grund von neueren Dampfdichtebestimmungen des Wassers von E. Kornatz[1] berechnet nun E. Bose[2] das Gleichgewicht $(H_2O)_2 \rightleftarrows 2\,H_2O$. Er leitet für die Gleichgewichtskonst. aus diesen Messungen die Gleichung $\lg K = \frac{-4857{,}1}{T} + 21{,}455$ ab, welche das bisherige Beobachtungsmaterial recht gut wiedergibt Aus dem Faktor von T ergibt sich, daß der Zerfall eines Doppelmols $(H_2O)_2$ in Einzelmoleküle mit einer Wärmetönung von $-1{,}984 \cdot 4857{,}1 = -9641$ g-Kal. verbunden ist, so daß die entsprechende thermochemische Gleichung lautet: $(H_2O)_2 = 2\,H_2O - 9641$ Kal.

Innere Reibung. — Als Einführung in das Gebiet der inneren Reibung sei eine Abhandlung von K. Arndt[3] über die Messung der Zähigkeit empfohlen, in der die Begriffe „Reibungskoeffizient“ und „Zähigkeit“ erläutert und definiert werden. Es werden ferner die wichtigsten Appp. und Methoden zur Bestimmung der Viskosität von Fll. eingehend beschrieben und im Anschluß daran wird eine Reihe wichtiger Experimentalunterss. aus diesem Gebiete besprochen. Zum Schluß werden die Reibungskoeff. versch. wichtiger Fll. zusammengestellt.

Ein einfaches, stets gebrauchsfertiges Instrument zur Messung der inneren Reibung von Fll., z. B. von Blut, hat H. Determann[4] konstruiert. Es ist dem Anschein nach aus dem Ostwaldschen App. hervorgegangen, ist zur Konst-haltung der Temp. mit Wassermantel versehen und läßt durch einfache Umdrehung eine Wiederholung der Versuche zu. Für exaktere, wissenschaftliche Versuche dürfte der App. kaum geeignet sein.

Ein eigentümliches Viskosimeter für technische Zwecke beschreibt F. Schulz.[5] Ein Glasröhrchen von 5 mm Durchmesser und 18 bis 20 cm Länge wird zu einer Spitze von 1 mm ausgezogen und mit einer Millimeterteilung versehen. Dann wird dies Röhrchen kalibriert, indem man ein Öl von bekannter Viskosität (das Viskosimeter ist für Ölprüfungen gedacht) hineinfüllt und frei auslaufen läßt. Sobald nun der anfangs kontinuierliche Strahl in Tropfen zerreißt, schließt man das Röhrchen schnell mit dem Finger und liest die Höhe der Fl-säule ab. Das Röhrchen wird an dieser Stelle mit einer Marke versehen und dann in entsprechender Weise noch weiter

1) E. Kornatz, Diss. Königsberg 1908.
2) Z. f. Elektroch. **14**. 269.
3) Z. chem. App-kunde **3**. 473.
4) Physik. Z. **9**. 375.
5) Chemikerz. **32**. 891.

Digitized by Google

empirisch geeicht. Dem Berichterstatter scheint es nicht ausgeschlossen, daß dieses Prinzip sich auch für exaktere Versuche ausbauen läßt.

Um die innere Reibung von geschmolzenen Metallen und Salzen bei höheren Tempp. bequem bestimmen zu können, läßt Ch. E. Fawsitt[1] nach dem Prinzip von Coulomb in der geschmolzenen Masse eine an einem vertikalen Drahte aufgehängte Scheibe horizontale Schwingungen ausführen. Die Schwingungsamplitude wird je nach der Viskosität größer oder geringer sein. Bis 400° kann die Scheibe aus Eisen, bei höheren Tempp. muß sie aber aus feuerfestem Ton oder Graphit sein. Die Eichung des App. wird durch Schwingungsbeobachtungen in Wasser und in org. Fll. bekannter Viskosität ausgeführt. Zur Prüfung der Methode wurden dann einige Versuche in Quecksilber und in geschmolzenem $NaNO_3$ bei 200° bzw. 400° ausgeführt, die recht gut mit früheren Messungen von Koch (Hg) und von Goodwin und Mailey ($NaNO_3$) nach der Ausflußmethode übereinstimmten.

Schon vor einigen Jahren hatte E. C. Bingham[2] die Fluidität Φ ihrem reziproken Werte, der Viskosität, vorgezogen und gezeigt, daß die Fluidität von binären Gemischen sich häufig additiv aus den Fluiditäten der Komponenten zusammensetzt. Bingham hat seine Rechnungen fortgesetzt[3] und zeigt nun, daß die Fluidität nichtassoziierter Fll. annähernd eine lineare Funktion der Temp. ist. Es ist nämlich angenähert $t_1 = A \cdot \Phi + K_1$, wenn t_1 die absolute Temp. und A und K_1 Konstt. sind. Assoziierte Fll. gehorchen dieser Formel nicht. Zur Erreichung der Fluidität Φ ist vielmehr eine Tempsteigerung erforderlich, die Bingham gleich $t_2 = K_2 - \frac{B}{\Phi}$ setzt. Durch Addition erhält man dann die für assoziierte Fll. gültige Gleichung: $t = A \cdot \Phi - \frac{B}{\Phi} + C$. Mit dieser dreikonst. Formel berechnet und prüft Bingham nun versch. experimentelle Daten. Für Hexan z. B., das von Thorpe und Rodger gemessen worden ist, ergibt sich $A = 0{,}21892$, $B = 9137{,}8$, $C = 254{,}03$. Indessen reicht auch die dreikonst. Formel nicht immer aus und muß für versch. Säuren, für Alkohole und für Wasser durch eine Gleichung mit vier Konst. ersetzt werden: $t = A\,\Phi - \frac{B}{\Phi + D} + C$. Für Wasser ist $A = 0{,}23275$,

1) Proc. Roy. Soc. Lond. A. **80**. 290.
2) Jahrb. Elch. **13**. 276 (1906).
3) Am. Chem. J. **40**. 277.

Digitized by Google

$B = 8676{,}8$, $C = 309{,}17$, $D = 120$. Ob derartige Formeln, die gegebenenfalls von Fall zu Fall durch Hinzufügung neuer Konstt. erweitert werden müssen, von Bedeutung sind, kann der Berichterstatter nicht behaupten. Klarer sind die Verhältnisse in diesem Gebiete durch diese und ähnliche Betrachtungen nicht geworden. Dazu wären vielleicht am ehesten noch Wege geeignet, wie sie A. Einstein[1] bei seinen neuen Bestimmungen von Molekülgrößen beschritten hat.

Der geschmolzene Schwefel erleidet bei 160° eine starke Änderung seiner Viskosität. L. Rotinjanz[2] hat die Zähigkeitsänderungen zwischen 120° und 448° untersucht und kommt zu dem Schluß, daß die Art der Erwärmung einen wesentlichen Einfluß auf den Verlauf der Zähigkeitstemp-kurven hat. Die Anwesenheit von amorphem Schwefel betrachtet er nicht als Grund dieser Zähigkeitsänderungen. Die neueren Arbeiten über den Zustand des geschmolzenen Schwefels[3] scheinen dem Vf. leider unbekannt geblieben zu sein.

Aus dem Verlauf der Reibungskonz-kurve der Schwefelsäure ziehen A. E. Dunstan und R. W. Wilson[4] recht weitgehende Schlüsse über den Zustand der versch. Säuren. Die Viskositätskonz-kurve zeigt bekanntlich ein Maximum bei einer Lsg. von der Zus. $H_2SO_4 \cdot H_2O = SO(OH)_4$. Die Vff. behaupten, daß sich diese Verb. in der Lsg. zu Komplexen von recht beträchtlicher Größe assoziiert hat. Das Minimum der Viskosität soll dann einem Komplex $[3\,H_2SO_4 \cdot H_2O]_m$ entsprechen. Die Vff. führen auch einige Versuche mit rauchender Schwefelsäure bei 60° aus und schließen aus dem Verlaufe der Kurve auf die schon von Knietsch behauptete Existenz einer Verb. $H_2SO_4 \cdot SO_3$. Ferner behaupten sie, daß die Schwefelsäuremoleküle sich infolge der bedeutenden Residualaffinität der Hydroxylgruppen in hohem Maße assoziieren.

R. M. Deeley[5] schließt aus der Beschaffenheit des Eindruckes, den man in einem Eiskristall rechtwinklig zur optischen Achse hervorrufen kann, und aus Beobachtungen am Pech, daß dieser Eindruck sehr genau den Gesetzen der inneren Reibung folgt. Demnach kann nicht nur eine Fl. von geringer innerer Reibung kristallinische Struktur besitzen, sondern es kann auch ein fester Körper nur nach einer Richtung hin flüssig sein, wie er dies für Eis festgestellt zu haben

1) Ann. Phys. (4) **19**. 289 (1905).
2) Z. physik. Chem. **62**. 609.
3) Jahrb. Elch. **13**. 87 (1906); **14**. 47. (1907).
4) Proc. Chem. Soc. **24**. 270; J. Chem. Soc. Lond. **93**. 2179.
5) Proc. R. Soc. Lond. A. **81**. 250.

Digitized by Google

glaubt. Die Viskosität eines Eiskristalles in einer Richtung senkrecht zur optischen Achse beträgt bei 0° ungefähr $2 \cdot 10^{10}$.

Eine Unters. von C. E. Guye und S. Mintz[1] über die Viskosität einiger Metalle als Funktion der Temp. sei hier nur erwähnt.

Über den Zusammenhang zwischen Viskosität und Schmierfähigkeit haben Ch. F. Mabery und J. H. Mathews[2] gearbeitet. Sie bestimmten zuerst die Viskosität von reinen Kohlenwasserstoffen nach dem Ostwaldschen Verfahren. In folgender Tabelle sind die „spezifischen Viskositäten" enthalten, d. h. das Verhältnis der Viskosität der untersuchten Fl. zur Viskosität des Wassers.

Substanz	Siedepunkt	D	η	Substanz	Siedepunkt	D	η
C_7H_{16}	98—100°	0,724	0,51	$C_{12}H_{26}$	212—214°	0,769	1,49
C_8H_{18}	125°	0,735	0,60	$C_{15}H_{32}$	158—159°	0,793	2,79
$C_{10}H_{22}$	172—173°	0,747	0,96	$C_{15}H_{32}$	155—158°	0,796	2,75
$C_{10}H_{22}$	174—175°	0,753	0,95	$C_{16}H_{34}$	174—175°	0,799	3,35
$C_{10}H_{22}$	163°	0,745	0,89	$C_{18}H_{38}$	199—200°	0,813	5,97
$C_{12}H_{26}$	209—210°	0,762	1,25				

Irgendwelche Regelmäßigkeiten lassen sich nicht erkennen, höchstens, daß sowohl die Dichte als auch die Viskosität mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte wachsen. Die Paraffinkohlenwasserstoffe besitzen, im Gegensatz zu den zyklischen Kohlenwasserstoffen nur geringen Wert als Schmiermittel. Die Vff. schließen mit Betrachtungen über die Bewertung von Schmiermitteln, die vor allem auf Grund der Dichte und der Viskosität erfolgt.

Die Formen, welche die Viskositätskonz-kurve binärer Gemische annimmt, benutzt D. E. Tsakalotos[3] wie viele andere Forscher, um daraus auf den Zustand der Lsgg. zu schließen. Wenn die Viskosität der Gemische sich additiv aus denjenigen der Komponenten berechnen läßt, die Kurve also geradlinig verläuft, so ist keine Rk. zwischen den beiden Bestandteilen eingetreten. Wenn die Kurve gegenüber der additiv berechneten ein Minimum aufweist, so soll Zerfall von Molekülkomplexen stattgefunden haben, während bei Vorhandensein eines Maximums sich Verbb. gebildet haben. Obwohl es nun wohl sicher ist, daß die Abweichungen der beobachteten von den additiv berechneten Kurven mit Veränderungen in den binären Gemischen zusammenhängt, kann man vorläufig doch kaum daraus auf Diss. und

1) Arch. Scienc. phys. et nat. Genève [4] **26**. 136.
2) J. Am. Chem. Soc. **30**. 992.
3) Bull. soc. chim. (4) **3**. 234.

Digitized by Google

Assoziation usw. schließen. Bei der H_2SO_4-H_2O-Kurve entspricht z. B. ein Minimum der Verb. $3\,H_2SO_4 \cdot H_2O$. Es dürfte wohl in jedem Falle besonders zu untersuchen sein, ob die entstandene Verb. die innere Reibung vergrößert oder verkleinert. Für eine allgemeine Theorie sind, wie es scheint, biher noch zu wenig Anhaltspunkte vorhanden.

Tsakalotos untersucht die innere Reibung der Systeme Anilin-m-Kresol und o-Toluidin-m-Kresol und findet in beiden Fällen Maxima. Die größten Abweichungen an den additiv berechneten Werten entsprechen jedoch nicht dem Mischungsverhältnis 1 : 1, sondern sind z. B. bei 65 % m-Kresol und 35 % Anilin vorhanden. Auch die innere Reibung von Chloroform-Acetongemischen, die sich unter Wärmeentw. miteinander mischen, zeigt ein Maximum, das bei 50 % liegt, und einer Verb. $CHCl_3 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ entspricht.

Bei Viskositätsmessungen von Gemischen von Essigsäure und Buttersäure mit Pyridin[1] lag das Maximum bei der Zus. 2 Pyridin : Säure. Tsakalotos konstruiert dann für diese Verbb. recht komplizierte Formeln.

In einer anderen Abhandlung[2] untersucht Tsakalotos die innere Reibung der Gemische von Fettsäuren mit Wasser. Essigsäure, Propionsäure und n-Buttersäure zeigen mehr oder weniger ausgeprägte Maxima bei der Zus. der Gemische 1 Säure : 1 Wasser, und Tsakalotos schließt daher auf die Existenz von Säurehydraten in den Lsgg. Ameisensäure nimmt eine Ausnahmestellung ein, da die inneren Reibungen der Gemische mit Wasser kein Maximum aufweisen, sondern fast gleich den additiv berechneten sind. In folgender Tabelle ist η der Reibungskoeff. der reinen Säure bei 20°, η_1 der Reibungskoeff. der Gemische 1 Säure + 1 Wasser.

Säure	η	η_1
Ameisensäure	0,01780	0,01480
Essigsäure	0,01286	0,02716
Propionsäure	0,01114	0,02973
n-Buttersäure	0,01585	0,03404.

Im festen Zustande scheinen die Hydrate nicht beständig zu sein[3], da die Erstarrungskurve der Gemische keine Anomalie aufweisen.

---

1) Bull. soc. chim. (4) **3**. 242.
2) C. r. **146**. 1146.
3) C. r. **146**. 1272.

Digitized by Google

In Fortsetzung einer früheren Unters.[1] über die Viskosität der Lsgg. zeigt Ch. E. Fawsitt[2], daß die innere Reibung verd. kolloidaler Lsgg. von Eiweiß, Wolframsäure, Hämoglobin und Gelatine, sowie der alkoholischen Lsgg. von Butyramid und Methylharnstoff eine lineare Funktion der Konz. ist. In wäss. Lsgg. wächst die innere Reibung nicht konstant. So nimmt zwar η in den wäss. normalen Lsgg. von Acetamid, Propionamid, Butyramid, Valeramid und n-Capronamid zu, jedoch sind die Zuwachse unregelmäßig. Ferner wächst die innere Reibung in wäss. Lsgg. schneller als in alkoholischen.

Mit der merkwürdigen Tatsache, daß einige Salze die innere Reibung des Wassers vermindern, daß sie neg. Viskosität besitzen, hat sich Fr. H. Getman[3] beschäftigt. Nach früheren Versuchen Getmans[4] wird die Viskosität des Wassers in Salzlsgg. durch das Kation erniedrigt, durch das Anion und durch ungespaltene Molekeln aber erhöht. Von Jones und Veazey[5] ist der fördernde Einfluß eines großen Atomvol. auf die Viskositätsverminderung erkannt worden. Getman untersuchte nun die inneren Reibungen der Lsgg. von NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J, $NH_4 \cdot NO_3$ und RbJ. In allen η-Konz-kurven der Ammoniumsalze liegt das Minimum bei etwa gleichen Konzz. bei einer Diss. von 70 % bei 25°. Erhöhung der Temp. verringert die Änderung der Viskosität. Bei den untersuchten Lsgg. gilt in erster Annäherung das Wiedemannsche Gesetz, daß das Produkt aus Viskosität und Äqu-leitv. das gleiche ist.

Fr. H. Getman hat ferner[6] die innere Reibung der Lsgg. von KJ in CH_3OH, C_2H_5OH, Glykol, Glyzerin, Furfurol, Aceton und Pyridin bei 25° gemessen. Nur bei den Glyzerinlsgg. konnte eine Verminderung der inneren Reibung durch die Auflsg. des Jodkaliums beobachtet werden. Es wurde weiter das Verhältnis η : Mol-Vol., das nach Dunstan für nichtassoziierte Fll. konstant sein soll, für 50 Beispiele berechnet. Indessen nimmt dies Verhältnis durch Eintritt eines schweren Atoms zu und ist nur für die Glieder einer Körperklasse angenähert konstant. Dunstans Regel ist demnach nur innerhalb sehr enger Grenzen und auch dann nur angenähert gültig. Die Abnahme der Viskosität des Glyzerins durch Auflsg. von KJ ist wohl ebenso wie beim Wasser auf die starke Assoziation des Glyzerins zurückzuführen, daneben wirken auch hier die Kationen verringernd.

1) Jahrb. Elch. **11**. 233 (1904).
2) Proc. Chem. Soc. **24**. 121; J. Chem. Soc. **93**. 1004.
3) J. Am. Chem. Soc. **30**. 721.
4) Jahrb. Elch. **14**. 125 (1907).
5) Ib. **14**. 124 (1907). 6) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1077.

Digitized by Google

Die Beziehungen zwischen Viskosität und chem. Konstitution[1] sind von A. E. Dunstan und F. B. Thole noch weiter untersucht worden. Die beiden Vff. haben die Existenz von Racemverbb. im flüssigen Zustande festzustellen gesucht. Da die Gemische der optischen Antipoden im flüssigen oder gelösten Zustande meistens eine geringere innere Reibung als die Komponenten besitzen, so schließen Dunstan und Thole[2] hieraus auf die Existenz von Racemkörpern. So lieferten d-, l- und Mesoweinsäure fast identische Werte von η in wäss. Lsgg., während Traubensäure kleinere η-Werte ergab. Bei der Äpfelsäure konnte dasselbe Verhalten festgestellt werden. Folgende Tabelle enthält die Dichte und die inneren Reibungskoefff. einige flüssiger Stoffe.

Substanz	D_4^{25}	η
l-Amylalkohol	0,8162	0,04476
r-Amylalkohol	0,8188	0,004115
d-Limonen	0,8457	0,00923
l-Limonen	0,8782	0,001806
d + l-Limonen	0,8617	0,001223
d-Pinen	0,8711	0,01606
l-Pinen	0,8612	0,01412
d + l-Pinen	0,8668	0,01523

Dunstan und Thole kommen zu dem Ergebnis, daß Racemate in Lsgg. existieren können, daß aber bei geringen Konzz. eine Diss. eintritt. Sie zeigen ferner, daß der Umwandlungspunkt eines Racemates in seine Antipoden beobachtet werden kann, wenn die Viskosität bei einer Reihe von Tempp. gemessen wird. Denn in diesem Punkte tritt, ebenso wie bei der Dichtigkeitskurve, eine Änderung der η-t-Kurve auf.

Gemeinsam mit J. A. Stubbs[3] untersuchte A. E. Dunstan dann die Enol-Keton-Tautomerie, indem sie die η-Konz-kurven der Lsgg. des Acetessigesters, Äthylacetessigesters und des Diäthylacetessigesters in Benzol, Pyridin, Alkohol und in 50 proz. Alkohol maßen. Aus der Form der Kurve schließen die Vff., daß Acetessigester zum Teil in Enolform vorliegt.

Die Abhängigkeit der Viskosität von Silikatschmelzen von ihrer chem. Zus. hat E. Greiner[4] untersucht. In Mischungen der Meta-

1) Jahrb. Elch. **14**. 123 (1907).
2) J. Chem. Soc. Lond. **93**. 1815.
3) Ib. **93**. 1919.
4) Neues Jahrb. Mineralogie **1908**. II, 152.

Digitized by Google

silikate, $Na_2SiO_3 : Me^{II}SiO_3$ resp. $Me_2^{III}(SiO_3)_3$, wird die Viskosität für gleiche Tempp. in folgender Reihenfolge vergrößert: $FeSiO_3$, $MnSiO_3$, $Fe_2(SiO_3)_3$, $MgSiO_3$, $CaSiO_3$, $Al_2(SiO_3)_3$. K_2SiO_3 mit freier SiO_2 ist erheblich viskoser als das entsprechende Natriumsilikat. Die Viskosität der Schmelze $Na_2SiO_3SiO_2$ wird durch folgende nach dem Grade ihrer Wirksamkeit geordnete Oxyde erniedrigt: FeO, MnO, Fe_2O_3, MgO, dagegen erhöht durch CaO und Al_2O_3. Im allgemeinen erniedrigt eine Vermehrung des basischen Bestandteils die Viskosität der Schmelze. Zusatz von SiO_2 erhöht die innere Reibung, während B_2O_3 und besonders WO_3 sie herabsetzte. Die empirisch gefundenen Kurven lassen sich nach der vereinfachten Grätzschen Formel $\eta = \frac{K}{t-c}$ berechnen, wenn t die Versuchstemp., K und c zwei von der Natur der Schmelze abhängige Konstt. sind. Der asymptotische Verlauf der Kurven macht es wahrscheinlich, daß die Dünnfl. der Schmelzen bei steigender Temp. bald einen Grenzwert erreicht. Noch größere Dünnfl. wird sich also durch weitere Temp-steigerung nicht erreichen lassen.

Mit Hilfe seines bereits beschriebenen App. hat Ch. E. Fawsitt die innere Reibung geschmolzener Salze bei höheren Tempp. bestimmt.[1] Er untersuchte $NaNO_3$, KNO_3, NaCl, KCl, NaBr, KBr, und LiCl in einem größeren Temp-intervalle. Zum Vergleich der η-Werte der einzelnen Salze benutzt er die Schmelztemp. Unter diesen Bedingungen haben die K- und Na-Salze fast dieselbe Viskosität. In keinem Falle ist der absolute Wert von η größer als 0,03, während Wasser bei 20° den Wert $\eta = 0{,}01$ aufweist. Ein eutektisches Gemisch von KNO_3 und $NaNO_3$ zeigt ein Maximum der Viskosität. Mit steigender Temp. nimmt η ab, ungefähr proportional der Temp. Die Viskosität geschmolzener Metalle ist recht klein. Pb und Sn sind ungefähr dreimal, Bi und Hg zweimal so viskos wie Wasser. Eine Vermehrung der Viskosität beim Abkühlen der Metalle erfolgt in merklicher Weise erst beim Erstarren.

Eine Reihe von Unterss., die sich mit dem Zusammenhang zwischen innerer Reibung und elektrischer Leitf. befassen, werden in Kapitel Leitfähigkeit besprochen werden.

Oberflächenspannung. — Eine Beziehung zwischen der Oberflächenspannung γ und dem spez. Vol. v einer Fl. hat K. O. Herzog[2] aufgefunden. Durch Vereinigung der Formel von Avenarius

1) J. Chem. Soc. **93**. 1299.
2) Z. f. Elektroch. **14**. 830.

Digitized by Google

$v = a - b \lg (T_k - T)$, wo a und b Konstt., T_k die kritische und T die Versuchstemp. ist, mit einer Formel von van der Waals $\gamma = A\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^B$ erhält er die Gleichung $\lg \gamma + \mu \cdot v = \nu$, wo μ und ν Stoffkonstt. sind. Aus den vorhandenen Versuchsdaten wurden μ und ν berechnet und erwiesen sich bis zur kritischen Temp. hinauf als genügend konst.

Substanz	μ	ν
Benzol	1,635	3,324
Chlorbenzol	1,942	3,272
Tetrachlorkohlenstoff . .	3,021	3,327
Äther	1,456	3,260
Methylformiat	1,83	3,27
Äthylacetat	1,611	3,162

Wenn man die Gleichung von Avenarius nach van der Waals umformt in $\frac{v}{v_k} = m - n(T_k - T)$, so ergibt sich weiterhin $\mu \cdot v_k = 5{,}28$, so daß man μ auch aus dem kritischen Vol. v_k berechnen kann. Die so berechneten und oben gefundenen Werte für μ stimmen erträglich überein.

Die Oberflächenspannung γ und die Oberflächenenergie λ stehen durch die Gleichung $\gamma = \lambda + T\frac{d\gamma}{dT}$ miteinander in Beziehung. Mit Hilfe der von Ramsay und Shields für Äther, Methylformiat, CCl_4, C_6H_6 und C_6H_5Cl gemessenen Werte für γ hat E. T. Whittaker[1] die Oberflächenenergie λ berechnet. Er findet, daß die fünf untersuchten Stoffe zwischen 300 und 500° absoluter Temp. dem Gesetz $\lambda = c \cdot T \cdot A$ gehorchen, wo c eine Stoffkonst., A die gesamte Verdampfungswärme, vermindert um die zur Vol-vergrößerung erforderliche Arbeit bedeutet.

W. Gibbs hat für Absorptionserscheinungen die Formel $\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc}$ abgeleitet, wo c die Konz. der Lsg., Γ die von der Oberflächeneinheit absorbierte Stoffmenge ist. W. C. M. Lewis[2] sucht diese Formel experimentell zu prüfen, indessen bestätigen seine Versuche die Formel nicht.

Es ist schon wiederholt versucht worden, die Oberflächenspannung von Lsgg. mit Eigenschaften des Lsg-mittels und des gelösten

1) Proceed. Roy. Soc. A. **81**. 21.
2) Phil. Mag. [6] **15**. 499.

Digitized by Google

Stoffes in Beziehung zu setzen. Diese Versuche haben bisher keinen Erfolg gehabt und auch B. v. Szyszkowski[1] hat dies bei seinen experimentellen Studien über kapillare Eigenschaften der wäss. Lsgg. von Fettsäuren zugeben müssen. Er hat daher nach einem rein empirischen Zusammenhange zwischen der Oberflächenspannung und der Konz. der Lsgg. gesucht. Aus der Tatsache, daß die höheren Fettsäuren einen starken kapillaren Einfluß auf Wasser ausüben, während ihre Salze eine kaum merkliche Wirkung zeigen, hatte W. Ostwald den Schluß gezogen, daß nur die nichtdiss. Moleküle „in die Oberflächen gehen", während die Ionen im Innern der Lsg. bleiben. Die kapillare Depression kann also als Maß des nichtdiss. Anteils der Säuren dienen. An dem Beispiele der kapillaren Depression der Gemische von i-Valeriansäure und Bariumisovalerat wird die Berechtigung dieser Annahme gezeigt.

Die Abhängigkeit der kapillaren Depression von der Säurekonz. x drückt Vf. durch die empirische Formel $y = 1 - b \lg \left(\frac{x}{a} + 1\right)$ aus, wo y das Verhältnis der kapillaren Steighöhe H_1 der Lsg. und des Wassers H_0 ist, a die Kapillarkonst. und b eine andere Konst. Für i-Buttersäurelsgg. gilt diese Formel streng. Die anderen Säuren folgen diesen kapillaren Verd-gesetze nur angenähert, wie die Messungen der wäss. Lsgg. der n-Butter-, n-Valerian-, n-Capron-, i-Butter-, i-Valerian- und i-Capronsäure zeigen. Vf. glaubt auf Grund dieser Abweichungen Bedenken gegen die chem. Reinheit dieser Präparate äußern zu dürfen.

Es werden weiterhin Gemische von Fettsäurelsgg. untersucht. Lsgg., welche dieselbe Steighöhe zeigen und dem kapillaren Verdgesetze folgen, werden isostatisch genannt. Ein Gemisch von zwei Lsgg. von versch. kapillaren Steighöhen bildet eine Lsg., deren kapillare Steighöhe zwischen denjenigen der Ausgangslsgg. liegt und bei weiterer Verd. dem kapillaren Verd-gesetze folgt. Indessen sind auch hier Abweichungen zu konstatieren, deren Ursache dem Vf. auch nicht bekannt ist.

Vor mehreren Jahren hat Th. W. Richards eine Theorie kompressibler Atome entw. Er war dabei von den Voraussetzungen ausgegangen, daß alle Stoffe unter höherem Druck eine kleinere Kompressibilität als unter niederem Drucke aufweisen, und daß die physik. Anziehung, welche die Oberflächenspannung erzeugt, wahrscheinlich einen Druck ausübt. Daraus hatte er gefolgert, daß die Kompressi-

1) Z. physik. Chem. **64**. 385.

Digitized by Google

bilität beim Einwirken eines äußeren Druckes voraussichtlich um so kleiner ist, je größer die physik. Anziehung ist, die bei der Oberflächenspannung wirksam ist, wenigstens bei Stoffen von ähnlicher Zus. Im Verein mit J. Howard Matthews hat nun Th. W. Richards[1] die Kompressibilitäten β und Oberflächenspannungen γ einer größeren Anzahl org. Stoffe gemessen, die in folgender Tabelle auf Seite 162 wiedergegeben sind. Ebenso wie A. Ritzel[2] weisen die Vff. auf den antibaten Gang dieser beiden Eigenschaften hin und zeigen, daß das Produkt $\beta \cdot \gamma^{4/3}$ eine von der Natur des Stoffes fast unabhängige Konst. ist, deren Wert im Mittel 2,53 beträgt.

β stellt den mittleren Kompressionskoeff. zwischen 100 und 500 Atm. dar.

Im Jahre 1864 hatte Thomas Tate[3] folgende Gesetze aufgestellt: Unter sonst gleichen Umständen ist das Gewicht eines von einer Röhre abfallenden Tropfens proportional dem Durchmesser dieser Röhre. Das Gewicht des Tropfens ist ferner dem Gewichte proportional, welches in dieser Röhre durch Kapillarwirkung gehoben wird. Das Gewicht des Fl-tropfens wird unter sonst gleichen Umständen durch Temp-erhöhung vermindert. Hierzu äußerten sich Guye und Perrot:[4] „Das Gesetz der Proportionalität zwischen Tropfengewicht und Röhrendurchmesser besitzt keine allgemeinere Gültigkeit als das der Proportionalität zwischen Gewicht und Oberflächenspannung. Die Tateschen Gesetze sind keine allgemeinen Gesetze und stellen selbst für den Fall statischer (langsam gebildeter) Tropfen nur eine erste Annäherung dar.“ Zu einem anderen Ergebnis kommen aber jetzt J. L. R. Morgan und R. Stevenson.[5] Sie bestimmen das Gewicht des fallenden Tropfens, indem sie aus einer kapillaren Röhre, deren Mundstück unter einem Winkel von 45° abgeschrägt und deren Durchmesser bekannt war, mit Hilfe eines Gummiballes sehr langsam einen Tropfen herausdrücken und dessen Vol. durch Messung der Verschiebung des Meniskus bestimmen. Aus den mit solchen Mundstücken erhaltenen Resultaten ergibt sich, daß das zweite Tatesche Gesetz richtig ist, demzufolge das Gewicht eines Tropfens unter sonst gleichen Umständen der Oberflächenspannung der Fl. gegen dampfgesättigte Luft proportional ist. Auch das dritte Gesetz von Tate gilt bei Anwendung eines solchen Mundstückes. Infolge der Pro-

1) Z. physik. Chem. **61.** 449.
2) Jahrb. Elch. **14.** 84 (1907).
3) Phil. Mag. (4) **27.** 176 (1864).
4) Arch. d. Scien. phys. et nat. (4) **11.** 225 (1901); **15.** 132 (1903).
5) Z. physik. Chem. **63.** 151.

Digitized by Google

Substanz	$\beta \cdot 10^6$	Siede-punkt	$D_{4^\circ}^{30^\circ}$	γ	mol. Verdamp-fungs-wärme	$\beta \cdot \gamma^{4/3} \cdot 10^3$
Methylanilin . . .	41,87	195,7°	0,9865	39,46	42,67	2,6
Dimethylanilin . .	47,89	193,7°	0,9555	36,50	40.19	2,8
Äthylanilin . . .	45,89	206,5°	0,9625	36,58	—	2,6
Diäthylanilin . . .	49,79	217,5°	0,9344	34,17	—	2,6
o-Toluidin	40,43	196,5°	0,9986	39,76	42,67	2,5
m-Toluidin . . .	41,89	199,0°	0,9887	36,92	—	2,4
o-Kresol	42,24	187,0°	1,0482	—	—	—
m-Kresol	42,58	201,0°	1,0341	36,82	45,17	2,4
p-Kresol	42,14	200,0°	1,0347	36,58	—	2,4
Benzylalkohol . . .	40,20	204,5°	1,0463	38,11	—	2,4
Äthylacetat . . .	81,6	77°	0,8990	23,87	30,94	2,6
Propylformiat . .	78,3	81°	0,8982	24,45	31,37	2,6
Äthylbenzol . . .	64,8	136°	0,8759	28,90	33,88	2,7
o-Xylol	64,4	142°	0,8633	28,40	—	2,6
m-Xylol	64,6	139°	0,8642	28,48	34,72	2,6
p-Xylol	65,7	138°	0,8612	28,24	—	2,6
i-Amylformiat . .	72,8	123°	0,8706	24,58	34,72	2,4
Methylisovalerat . .	74,6	116°	0,8808	24,10	33,88	2,4
Äthylbutyrat . . .	76,9	120°	0,8785	24,44	34,72	2,5
Äthylisobutyrat . .	80,8	110°	0,8710	23,26	—	2,5
i-Butylacetat . . .	78,6	116,5°	0,8711	23,62	33,88	2,5
Äthylpropionat . .	78,8	99°	0,8907	23,32	33,05	2,4
Methylisobutyrat . .	80,4	92°	0,8906	23,72	32,21	2,5
Methylbutyrat . .	75,8	102°	0,8982	—	33,05	—
Valeriansäure . . .	69,4	175°	0,9301	25,23	43,92	2,4
Methylacetat . . .	78,7	57°	0,9280	24,58	29,07	2,6
Methylalkohol . .	85,7	66°	0,7940	22,39	35,14	2,5
Äthylalkohol . . .	72,75	78°	0,8040	22,68	39,74	2,2
n-Propylalkohol . .	71,2	97°	0,8044	24,23	41,41	2,3
n-Butylalkohol . .	69,2	117°	0,8094	24,25	44,34	2,3
Tert. Alkohol . . .	79,6	83°	0,7887	20,44	40,37	2,1
i-Amylalkohol . .	75,6	131°	0,8121	23,56	52,94	2,4
Äthylbromid . . .	89,5	38,0°	1,4307	23,23	27,61	2,8
Äthyljodid	74,4	72,2°	1,9330	28,24	30,54	3,0
Äthylenchlorid . .	61,5	83,7°	1,2569	32,50	—	3,0
Äthylenbromid . .	50,5	131,7°	2,1823	38,83	34,30	3,0
						$K = 2{,}53$.

portionalität zwischen dem Tropfengewicht G und der Oberflächenspannung γ kann man in der Formel von Ramsay und Shields $\frac{\gamma_1 \left(\frac{M}{d_1}\right)^{2/3} - \gamma_2 \left(\frac{M}{d_2}\right)^{2/3}}{t_1 - t_2} = K = 2{,}12$ Erg γ durch G ersetzen und erhält

Digitized by Google

dann für alle nichtassoziierten Fll. ebenfalls Konstt., die im Mittel 2,598 betragen. Daraus geht hervor, daß man auch mit Hilfe der modifizierten Formel von Ramsay und Shields auf diese Weise das Molekulargewicht einer Substanz im flüssigen Zustande berechnen kann. Sind andrerseits das Molekulargewicht, das Gewicht des fallenden Tropfens bei einer Temp. und die Dichten für eine nichtassoziierte Fl. bekannt, so läßt sich das Gewicht des fallenden Tropfens für eine andere Temp. berechnen. Mit Hilfe der Gleichung von Ramsay und Shields $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = K(\tau - 6)$, wo τ die kritische Temp. ist, läßt sich τ nach Ersatz von γ durch G und von K durch den Temp-koeff. des Tropfengewichts berechnen. Schließlich ziehen die Vff. aus ihren Messungen den Schluß, daß das erste Tatesche Gesetz, Proportionalität zwischen Tropfengewicht und Röhrendurchmesser, für abgeschrägte Mundstücke gilt, deren Durchmesser zwischen 4,68 und 7,12 mm variiert.

J. L. R. Morgan führt die Unters. dann mit E. Higgins[1] unter Benutzung eines verbesserten App. weiter, bei dem die Fehler bei der Messung des Vol. und demzufolge auch des Gewichtes des einzelnen fallenden Tropfens auf einige Hundertstel eines Prozentes vermindert werden. Unterss. am Benzol, Chlorbenzol, Tetrachlorkohlenstoff, Pyridin, Anilin und Chinolin zeigen, daß die Methode der Tropfengewichte genauer zu den wahren Oberflächenspannungen führt, als der Kapillaraufstieg es tut. Die Gleichung $\frac{G_1\left(\frac{M_1}{d_1}\right)^{2/3} - G_2\left(\frac{M_2}{d_2}\right)^{2/3}}{t_1 - t_2}$ hatte den Wert 2,5694 und erwies sich innerhalb 0,5 % sehr genügend konstant. Die berechneten kritischen Tempp. stimmten mit den berechneten befriedigend überein.

E. Higgins[2] verfolgt die Proportionalität zwischen Tropfengewicht und Oberflächenspannung noch weiter, indem er in die empirische Kistiakowskysche Formel $\frac{A \cdot M}{T} = K$, wo M das Molekulargewicht im flüssigen Zustande, A der Aufstieg in einem Kapillarrohr vom Einheitsradius, T der absolute Siedepunkt und K eine Konst. 1,04 bis 1,17 ist, für A das Tropfenvol. v einsetzt. Der Vf. knüpft hier noch einige Erweiterungen an.

1) Z. physik. Chem. **64**. 170.
2) Ib. **64**. 298.

Digitized by Google

Gegen die erste Arbeit von Morgan und Stevenson wendet sich nun Th. Lohnstein[1] unter Zugrundelegung seiner früheren Arbeiten[2] über das Gesetz von Tate. Er hat dort gezeigt, daß sich das Tatesche Gesetz $G = K \cdot 2\pi r \cdot \alpha$, wo G das Tropfengewicht, $2r$ der äußere Durchmesser des Rohres, α die Kapillaritätskonst. der Fl. und K eine für alle Fll. gleiche Konst. ist, aus der Kapillaritätstheorie nicht ableiten läßt, um so mehr als K durchaus keine Konst. ist.[3] Die größere Konstanz des Eötvösschen Temp-koeff. bei der Rechnungsweise Morgans und seiner Schüler betrachtet Lohnstein mehr als ein Ergebnis des Zufalls, dem zuliebe man an der vom Standpunkte der physik. Theorie zu verwerfenden Tateschen Tropfenformel nicht festhalten dürfe.

Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Schwefels hat G. Capelle[4] bestimmt. Von 125 bis 142° ist die Änderung von γ nicht merklich; von da ab steigt sie aber merkwürdigerweise, im Gegensatz zum Verhalten anderer Fll., bei denen γ mit steigender Temp. abnimmt. Jenseits 160° sind keine Beobachtungen mehr möglich, da die Schmelze zu zähe ist. Zur Erklärung nimmt Capelle an, daß der S_λ in zwei Varietäten vorkommt, unterhalb 142 S_{λ_1}, darüber S_{λ_2}, der vielleicht ein Gemisch von S_λ und S_μ ist. Befriedigend dürfte diese Erklärung wohl kaum sein.

Für den Unterschied $\Delta\gamma$ zwischen der Oberflächenspannung einer wäss. Lsg. von der Konz. m g-Äquu. pro Liter und des reinen Wassers stellt A. Heydweiller[5] in Analogie zu einer von Grüneisen für die innere Reibung gegebenen Gleichung die Formel $\frac{100\,\Delta\gamma}{m \cdot \gamma} = A\,i + B(100 - i) + C\,m$ auf, wo i die elektrolytische Diss. des Salzes in der Lsg. und A, B und C Konstt. sind. Diese Beziehung wird an älteren Versuchen von Gradenwitz und neueren von Kleine[6] bestätigt. Kleine bestimmte die Änderung der Oberflächenspannung γ in Abhängigkeit von der Konz. m bei verd. Lsgg. von $MgCl_2$, $MgSO_4$, $BaCl_2$, NH_4Cl, $SrCl_2$, KNO_3, $NaNO_3$. Der Wert $\frac{100\,\Delta\gamma}{m \cdot \gamma}$ fällt stets zunächst rasch ab, später weniger; bei NH_4Cl und $MgCl_2$ wurde bei der Konz. $m = 1/2$ ein Minimum beobachtet.

1) Z. physik. Chem. **64**. 686.
2) Am. Phys. (4) **20**. 237 (1906); **22**. 767 (1907).
3) Vgl. auch Lohnstein, Tropfendosierung und ihre physik. Grundlagen, Therap. Monatshefte **1908**, Nr. 8; Pharm. Ztg. **53**. 645.
4) Bull. soc. chim. [4] **3**. 764.
5) Verhandl. Deutsch. Physik. Gesell. **10**. 245.
6) Diss. Münster 1908.

Digitized by Google

Heydweiller betrachtet die Konst. C als ein Maß für den inneren Kohäsionsdruck des gelösten Stoffes und berechnet daraus die Konst. a der van der Waalsschen Gleichung. Die berechneten Werte (0,006 bis 0,06) liegen in derselben Größenordnung wie die der Gase.

R. Kremann und E. Philippi[1] wollen den Temp-koeff. der mol. Oberflächenenergie zur Erkennung von Verb. in binären Gemischen benutzen. Sie bestimmten die Temp-koefff. für o-Nitrophenol zwischen 55° und 99,5° zu 1,75, für m-Nitrophenol zwischen 115,5° und 161,5° zu 1,60, für p-Nitrophenol zwischen 131° und 165° zu 1,91. Demnach zeigen die drei Nitrophenole nur geringe Neigung zur Assoziation. Die Temp-koefff. der äqu. Gemische der drei Nitrophenole mit Anilin sind größer und fast normal, so daß also auch hier keine Assoziation oder Verb. eintritt.

Um den Mol-zustand geschmolzener Salze kennen zu lernen, haben R. Lorenz und F. Kaufler[2] die Oberflächenspannung derselben nach der Methode von Eötvös bzw. Ramsay und Shields untersucht. Es ergab sich, daß die Konst. $k = \frac{1}{t_2 - t_1}\left[\gamma_2\left(\frac{m}{s_1}\right)^{2/3} - \gamma_2\left(\frac{m}{s_2}\right)^{2/3}\right]$, welche für normale Fll. gleich 2,12 ist, bei den geschmolzenen Salzen kleiner ist, daß also Assoziation vorliegt. Es wurden $PbCl_2$, KNO_3, $NaNO_3$, AgCl untersucht und festgestellt, daß diese Salze im geschmolzenen Zustande Selbstkomplexverbb. und ihre Ionen komplexe Ionen bilden.

Diffusion. — In einer inhaltsreichen Abhandlung hatte Einstein für die Diffusionskonst. eines Nichtelektrolyten die Gleichung $k = \frac{RT}{6\pi \cdot \eta \sqrt[3]{\frac{3MN^2}{4\pi \cdot s}}}$ abgeleitet, wo η die innere Reibung des Lsg-mittels, N die Anzahl von wirklichen Molekülen im g-Molekül, also nach M. Planck $N = 6{,}175 \cdot 10^{23}$, M das Molekulargewicht und s das spez. Gewicht der gelösten Substanz bedeutet. M. v. Wogau[3] hat diese Formel an wäss. Lsgg. von Nicht- und Halbelektrolyten mit gutem Erfolge geprüft. Auch auf die Diffusion von Metallen in Hg läßt sie sich gut anwenden, weniger gut für Lsgg. von Br und J in C_6H_6 und CS_2. Hier trifft wahrscheinlich die bei der Ableitung der Einsteinschen Formel gemachte Voraussetzung nicht mehr genügend

1) W. Mon. **29**. 891.
2) Berl. Ber. **41**. 3727.
3) Verhandl. Deutsch. Phys. Ges. **10**. 542.

Digitized by Google

zu, daß die Moleküle des Lsg-mittels klein sind im Vergleich zu den gelösten.

B. W. Clark[1] benutzt zur Bestimmung des Diffusionskoeff. von Salzen in Lsgg. eine „Gravitationsmethode", die auf Wägung beruht. Eine mit der Lsg. gefüllte Kugel steht mit einem großen Vol. reinen Wassers in Verb. und ist an einer Wage befestigt. Die infolge der Diffusion eintretende Gewichtsdifferenz der Kugel wird zur Berechnung des Diffusionskoeff. benutzt. Für KCl in 10 proz. Lsg. bei 0° war $k = 0{,}844 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, in 5 proz. Lsg. $0{,}870 \cdot 10^{-5}$, für KNO_3 war $k = 0{,}972 \cdot 10^{-5}$ und $0{,}955 \cdot 10^{-5}$.

In einer Unters. über die Diffusion von Metallen in Quecksilber hatte M. v. Wogau[2] mit G. Meyer angenommen, daß die Metalle in Hg-Lsg. einatomig sind. M. v. Wogau schrieb hierbei: „Die Kurve, welche die Diffusionskonst. als Funktion des Atomgewichtes darstellt, scheint das Spiegelbild derjenigen zu sein, welche sich aus der Abhängigkeit des Atomvol. vom Atomgewicht ergibt." In einigen Bemerkungen zu dieser Arbeit weist Mc Phail Smith[3] darauf hin, daß die Annahme der Einatomigkeit der gelösten Metalle nicht in jedem Falle zutrifft, da auch Verbb. mit dem Hg vorliegen können. Die entsprechenden Teile der Diffusionskonst.- und der Atomvol-kurve scheinen nur zufällig zu sein, denn die Atomvoll. sind den Diffusionskonstt. in Grammgewichten eigentlich nicht vergleichbar. Man sollte vielmehr eine Kurve auftragen, indem man als Abszissen die Atomgewichte, als Ordinaten die Größen k/Atomgewicht benutzt, wo k die Diffusionskonst. ist. Man erhält dann zwei Kurven. Auf der einen liegen Li, Na, K, Ca, Rb, Sr, Cs, Ba und Tl, die mit Hg Verbb. bilden; auf der anderen Kurve liegen Zn, Cd, Sn und Pb, die mit Hg keine Verbb. zu bilden imstande sind.

Die Diffusion in kolloidalen Lsgg. hat A. Dumanski[4] untersucht. Er nimmt an, daß die räumliche Ausdehnung der kolloiden Teilchen in der Weise hindernd auf die Diffusion wirkt, daß der zur Verfügung stehende Raum verkleinert wird. Die Ficksche Formel geht dann über in

$$dS = -Dq(1-\pi)\frac{dc}{dx} \cdot dx, \text{ wo } \pi = \sqrt[3]{\left(\frac{g}{d}\right)^2},$$

1) Phil. Mag. (6) **16**. 863.
2) Ann. Phys. (4) **23**. 345 (1907).
3) Ib. (4) **25**. 253.
4) J. russ. phys. chem. Ges. **40**. 1579; Z. Chem. Ind. der Kolloide **3**. 200.

Digitized by Google

g das Gewicht des Kolloids und d dessen Dichte ist. Für Elektrolyte ergibt sich aus der Nernstschen Gleichung

$$dS = -q\frac{2\mu \cdot v}{\mu + v}(1-\pi)\frac{dc}{dx}\cdot dx.$$

Ferner muß $\frac{h}{1-\pi} = \alpha \cdot D \cdot \sqrt{t} =$ konst. sein, wenn h die Strecke ist, um welche sich eine bestimmte Konz. in der Zeit t verschiebt. Wenn sich der gelöste Stoff auch in den kolloiden Teilchen zu lösen vermag, so erfahren die Gleichungen noch entsprechende Änderungen. Dumanski hat diese Formeln an der Diffusion von Zuckerrübensaft, NaCl und Na_2SO_4 in Agar-Agarlsgg. und von denselben Substanzen und von Methylenblau in Gelatinelsgg. bestätigen können.

Osmotischer Druck. — Es war früher[1] ausführlich die osmotische Zelle beschrieben worden, welche von Morse und seinen Schülern zur Messung des osmotischen Druckes konstruiert worden ist. An diesen Zellen haben nun H. N. Morse und B. Mears[2] technische Verbesserungen angebracht, während H. N. Morse und B. F. Lovelace[3] das Manometer verbessert haben.

Mit dem osmotischen Drucke konz. Lsgg. hat sich G. N. Lewis[4] beschäftigt. Die versch. Gesetze für die Lsgg. von Henry, Raoult und van't Hoff gelten bekanntlich nur für verd. Lsgg. und gehen erst bei sehr großen Verdd. ineinander über. Anderseits hat man den Abweichungen, die in konz. Lsgg. auftreten, nach Lewis bisher zu wenig Aufmerksamkeit zugewendet. Nun behält das Raoultsche Gesetz von der Dampfdruckerniedrigung hier noch am meisten seine Gültigkeit. Daher definiert Lewis eine „vollkommene Lsg." als eine solche, die diesem Gesetze gehorcht, wobei allerdings der Begriff der „Aktivität"[5] eingeführt wird. Er gibt dem Raoultschen Gesetz die Form $p = p_0 \cdot N$, wo p der Dampfdruck der Lsg., p_0 der des reinen Lsg-mittels und N die Anzahl der Molekeln des Lsg-mittels, dividiert durch die Gesamtzahl der Molekeln, ist. Von diesem Standpunkte aus werden dann die Gesetze der Gefrierpunktserniedrigung, des osmotischen Druckes, der Siedepunktserhöhung usw. entw. und an einigen Beispielen geprüft. In verd., aber nicht unendlich verd. Lsgg. ist der osmotische Druck nicht der Vol-konz. proportional wohl aber der Konz., bezogen auf das Vol. des Lsg-mittels, wie es

1) Jahrb. Elch. **12**. 223 (1905).
2) Am. Chem. J. **40**. 266.
3) Ib. **40**. 325.
4) J. Am. Chem. Soc. **30**. 668.
5) Jahrb. Elch. **14**. 213 (1907).

Digitized by Google

auch Morse und Frazer bei ihren verbesserten Messungen des osmotischen Druckes gefunden hatten. Auch bei den Dampfdruckbestimmungen von Zawidski muß die Konz. durch den Molenbruch ersetzt werden.[1]

Zu den thermodynamischen Ableitungen Lewis' in dieser Abhandlung bringt J. J. van Laar[2] eine sehr energische Prioritätsreklamation.

Im vorhergehenden Berichtsjahre war ausführlich über einen Versuch A. W. Porters[3] berichtet worden, den osmotischen Druck von kompressiblen Lsgg. beliebiger Konz. theoretisch mit den Dampfdrucken in Verb. zu bringen. Es war dort der Fall behandelt worden, daß der gelöste Stoff nicht flüchtig ist. In einer sich daran anschließenden Unters. läßt Porter[4] auch diese Bedingung fallen und untersucht solche Fälle, bei denen sowohl das Lsg-mittel als auch der gelöste Stoff flüchtig ist. Die in der ersten Arbeit abgeleiteten Beziehungen gelten auch hier für die allgemeineren Fälle, wie mit Hilfe von Kreisprozessen bewiesen wird. Für die Abhängigkeit des osmotischen Druckes vom hydrostatischen Drucke gelten die früher abgeleiteten Gleichungen, wenn der hydrostatische Druck der Lsg. gerade nur dem der Dämpfe von Lsg-mittel und gelöstem Stoff entspricht.

Die Abhängigkeit des Dampfdruckes einer Fl. von dem hydrostatischen Drucke, dem diese Fl. ausgesetzt wird, wird dann an der Hand der abgeleiteten Gleichungen[5] für solche Fälle diskutiert, bei denen die Oberfläche der Fl. flach oder gekrümmt ist, und bei denen der Dampfdruck durch eine elektrische Ladung geändert wird.

Zu diesen Darlegungen Porters macht J. E. Trevor[6] einige Bemerkungen. Er hat diese Beziehungen schon früher auf anderem Wege abgeleitet, indem er die Bedingungen für das Gleichgewicht zwischen Lsg-mittel und Dampf und zwischen Lsg. und Dampf zugrunde gelegt hat. Unter der Annahme der Nichtkompressibilität des Lsg-mittels ergibt sich aus diesen Beziehungen durch Vereinfachungen die van't Hoffsche Gleichung über die Änderung des Dampfdruckes mit der Änderung der Konz. der Lsg. Zum Schluß stellt Trevor einen Irrtum in einer früheren Abhandlung[7] „über die allgemeinen Gleichungen der Theorie der Lsgg." richtig. Als Bedingung für das osmotische Gleichgewicht ergibt sich jetzt, daß

---

1) Vgl. Jahrb. Elch. **15**. 127.
2) Z. physik. Chem. **64**. 629.
3) Jahrb. Elch. **14**. 133 (1907).
4) Proc. Roy. Soc. A. **80**. 457.
5) Jahrb. Elch. **14**. 134 (1907).
6) J. Phys. Chem. **12**. 121.
7) Jahrb. Elch. **13**. 173 (1906).

Digitized by Google

das Potential des Lsg-mittels auf beiden Seiten der osmotischen Membran denselben Wert haben muß.

Zu diesen Ausführungen bemerkt dann A. W. Porter[1], daß seine Ableitungen zwar lang, aber desto leichter verständlich sind, daß sie sich aber noch weiter vereinfachen lassen.

Die Versuche von Battelli und Stefanini[2], zwischen dem osmotischen Drucke und der Oberflächenspannung enge Beziehungen aufzustellen, finden auch bei G. Flusin[3] Widerspruch. Der Schluß Battellis und Stefaninis, daß die Osmose nur von den Oberflächenspannungen der beiden Fll., nicht aber von der Natur der Membran abhängt, steht nach Flusin mit den Tatsachen angeblich in Widerspruch.

J. Traube[4] sucht den osmotischen Druck durch seinen Haftdruck zu erklären, d. h. durch den Druck, mit dem die gelöste Substanz in der Lsg haftet.

Wie die Versuche von Morse und seinen Mitarbeitern gezeigt haben, gilt für den osmotischen Druck von konz. Zuckerlsgg. nicht mehr die Zustandsgleichung eines idealen Gases. Rechnet man als Konz. die Anzahl Mole im Vol. der Lsg., so gilt nach O. Sackur[5] für alle Versuchsreihen von Morse und Frazer mit Rohrzucker und Glukose die modifizierte Gleichung $p(v-b) = RT$. Nach van der Waals ist b ein Maß für das Molekularvol. des gelösten Stoffes. Im Gegensatz zu dem b der Gase ist b hier stark von der Temp. abhängig. Für Rohrzucker sinkt es von 0° bis 20° von 0,31 in Literatmm. auf 0,20, für Glukose von 0,16 auf 0,093. Zur Erklärung kann man annehmen, daß die Hydratation der gelösten Molekeln mit steigender Temp. abnimmt, da die Wasserbindung exotherm erfolgt. Die einfache Gleichung $p(v-b) = RT$ gilt für alle bisher untersuchten Lsgg. von Nichtelektrolyten in Wasser, wenn man deren osmotischen Druck bei 0° aus Gefrierpunktsmessungen berechnet. Die Gleichung, die an Versuchen von Abegg, und von Jones und Getman, bei denen die Konzz. als Vol-konzz. gegeben sind, bestätigt wird, gilt bis zu sehr hohen Konzz., bis 10-n. Auch an Versuchen in Eisessig von Abegg konnte die Gleichung bestätigt werden.

Wenn man an Stelle der einfachen van't Hoffschen Gesetze diese korrigierte Zustandsgleichung setzt, so ändern auch das Massenwirkungsgesetz, das Henrysche Gesetz und der Verteilungssatz ihre

1) J. Phys. Chem. **12**. 405.
2) Jahrb. Elch. **13**. 193 (1906); **14**. 132 (1907).
3) J. de Phys. (4) **7**. 291.
4) Pflügers Arch. Physiol. **123**. 419.
5) Schles. Ges. vaterl. Kultur, Naturw. Sekt. **1908**. 1.

Digitized by Google

Form. Dann gilt z. B. für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lsg-mitteln die Gleichung $\frac{v_1 - b_1}{v_2 - b_2} = k$. Durch diese Gleichung wird die Verteilung des Broms und Jods zwischen Wasser und org. Lsg-mitteln nach den Versuchen von Jakowkin sehr gut wiedergegeben. Bei starken Elektrolyten liegen die Abweichungen nach der entgegengesetzten Seite, als man nach dieser korrigierten Zustandsgleichung erwarten sollte. Zwischen den Ionen wirken offenbar Anziehungskräfte, die bei den nichtgeladenen Molekeln der Nichtelektrolyte zu vernachlässigen sind.

Die osmotischen Unterss., die L. Kahlenberg[1] zu Angriffen gegen die osmotische Theorie benutzte, haben E. Cohen und J. W. Commelin[2] ebenfalls zu osmotischen Studien veranlaßt. Sie geben zuerst eine recht gute historische Übersicht über die bisher ausgeführten direkten osmotischen Bestimmungen und kritisieren dann eingehend die Unters. Kahlenbergs mit Kautschukmembranen, die ihn zu dem Schlusse geführt hatten, daß die Gasgesetze für verd. Lsgg. nicht gelten. Sie kommen hierbei zu dem Ergebnis, daß Kahlenberg nicht berechtigt gewesen ist, die Gültigkeit dieser Gesetze für verd. Lsgg. auf Grund seines experimentellen Materials anzuzweifeln. Im Anschluß an Kahlenberg konstruieren die Vff. dann ein neues Osmometer mit Kautschukmembran, bei dem die Fehler der Kahlenbergschen Versuche vermieden wurden. Mit diesem App. wurde der osmotische Druck ermittelt, den Rohrzucker-Pyridinlsgg. auf die Kautschukmembran ausüben. Es zeigte sich, daß der erreichte Druck nicht abhängig ist von der Tatsache, ob in dem Osmometer gerührt wird oder nicht. Ferner wurde nachgewiesen, daß die Ggw. von H_2O von großem Einfluß ist. Die Richtung dieses Einflusses ist abhängig von dem Verhältnis zwischen den Konzz. des H_2O in den Fll. zu beiden Seiten der Membran.

H. N. Morse hat seine umfangreichen Unterss. über den osmotischen Druck von Rohrzuckerlsgg. fortgesetzt. Da die früheren Messungen[3] bei 0°, 5° und 20° ausgeführt worden waren, so wendet er in einer mit H. V. Morse[4] ausgeführten Unters. eine Temp. von 10° an. Bei 20° hatte das Verhältnis des beobachteten osmotischen Druckes zu dem entsprechenden berechneten Gasdrucke den Wert 1. Mit fallenden Tempp. scheint sich dieses Verhältnis regelmäßig zu

1) Jahrb. Elch. **13**. 201 (1906).
2) Z. physik. Chem. **61**. 1.
3) Jahrb. Elch. **12**. 223 (1905); **13**. 197 (1906); **14**. 136 (1907).
4) Am. Chem. J. **39**. 667.

Digitized by Google

ändern. Auf den Temp-koeff. soll erst nach Bestimmung des osmotischen Druckes bei 15° näher eingegangen werden. Die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konz. bei 10° zeigt dieselben Eigentümlichkeiten wie bei 0° und bei 5° auf. Der beobachtete osmotische Druck ist nämlich größer als der berechnete Gasdruck, er verringert sich von 0,1 bis 0,4 n nur wenig, um dann bei konz. Lsg. anzusteigen.

Bei 15° wurde der osmotische Druck der Rohrzuckerlsgg. von H. N. Morse in Gemeinschaft mit B. Mears[1] gemessen. Sie versuchten zuerst, die Versuchsfehler der bisherigen Messungen zu beseitigen. Diese Versuchsfehler bestehen hauptsächlich in Thermometereffekten sowie in den Verdd. des Inhaltes der osmotischen Zellen, ohne daß bisher eine Entscheidung darüber möglich war, ob diese Umstände vor oder nach der Messung eingetreten waren. Nach Beseitigung dieser Fehlerquellen wurden die osmotischen Drucke von Rohrzuckerlsgg. der Konz. 0,1 bis 1,0 n gemessen und mit den bisherigen Messungen bei 0°, 5° und 15° verglichen.

Konz.	Druck bei 0°		5°		10°		15°	
0,1 n	2,42	Atm.	2,40	Atm.	2,44	Atm.	2,48	Atm.
0,2 „	4,79	„	4,75	„	4,82	„	4,91	„
0,3 „	7,11	„	7,07	„	7,19	„	7,33	„
0,4 „	9,35	„	9,43	„	9,58	„	9,78	„
0,5 „	11,75	„	11,82	„	12,00	„	12,29	„
0,6 „	14,12	„	14,43	„	14,54	„	14,86	„
0,7 „	16,68	„	16,79	„	17,09	„	17,39	„
0.8 „	19,15	„	19,31	„	19,75	„	20,09	„
0,9 „	21,89	„	22,15	„	22,28	„	22,94	„
1,0 „	24,45	„	24,53	„	25,06	„	25,42	„
Gesamtdrucke	131,71		132,68		134,75		137,49	
Differenzen		0,97		2,07		2,74		
Mittl. mol. osmot. Druck	23,95		24,12		24,50		24,98	
Differenzen		0,17		0,38		0,48		
Mittl. molek. Gasdruck	22,29		22,65		23,09		23,50	
Differenzen		0,36		0,44		0,41		
M. Verhältnis $\frac{\text{osmot. Druck}}{\text{Gasdruck}}$	1,074		1,065		1,061		1,064	
M. Rotationsverlust (%)	1,73		1,45		0,22		0,10	

1) Am. Chem. J. **40**. 194.

Digitized by Google

Aus der Tabelle ergibt sich, daß die Summe der Drucke in jeder Versuchsreihe mit der Temp. steigt, ebenso wie der hieraus erhaltene mittlere mol. osmotische Druck. Bemerkenswert ist, daß dieser mittlere mol. osmotische Druck von 5° auf 15° um 0,86 Atm. ansteigt, während der berechnete mittlere Gasdruck in diesem Tempintervall um 0,85 Atm. wächst. Morse und Mears ziehen hieraus den Schluß, daß der osmotische Druck gewichtsnormaler Rohrzuckerlsgg. zwischen 5° und 15° dem Gay-Lussacschen Gasgesetze gehorcht.

Ebenfalls mit der Messung des osmotischen Druckes von Rohrzuckerlsgg. hat sich L. Vegard[1] beschäftigt. Er füllt bei seinem App. die Lsgg. nicht, wie Morse, in die osmotische Zelle hinein, sondern läßt sie die Zelle umspülen und übt mittels eines Kompressors einen Druck darauf aus, bis das Gleichgewicht mit dem Lsg-mittel in der Zelle erreicht ist. Der hierbei erreichte Druck wird an einem Manometer abgelesen, das aus einem Luftvol. in einer Kapillare besteht. Als Membran diente ein Kupferferrocyanniederschlag, der in der Wand der Tonzelle erzeugt wurde. Die Eigenschaften dieser Membrane wurden eingehend untersucht. Die Messungen, die an Rohrzuckerlsgg. gemacht wurden, wurden nach der angegebenen Methode ausgeführt, außerdem wurde auch noch der Druck beobachtet, der sich von selbst einstellte. In folgender Tabelle ist π der gemessene osmotische Druck, c die Konz. in g im Liter.

π	c	t	π	c	t
2,88 Atm.	40,0	0,0°	31,57 Atm.	337,5	4,4°
12,15 „	159,9	0,0°	39,85 „	396,2	7,0°
23,17 „	268,9	9,25°	63,80 „	520	11,5°
28,85 „	320,0	0,0°			

Diese Ergebnisse stimmen mit denen von Morse und Frazer, sowie von Berkeley und Hartley recht gut überein.

In Gemeinschaft mit W. W. Holland hat H. N. Morse[2] den osmotischen Druck von Glykoselsgg. nun auch bei 10° gemessen.[3] Ebenso wie früher bei 0° und bei 20° ergab sich auch hier, daß der osmotische Druck den Konzz. proportional ist. Der mittlere mol. osmotische Druck der untersuchten 10 Konzz. von 0,1 bis 1,0 n ergab sich zu 23,80 Atm. mit den Abweichungen 23,70 und 23,87 Atm. Der beobachtete osmotische Druck ist ebenso wie bei den Rohrzucker-

1) Phil. Mag. (6) **16**. 247, 396.
2) Am. Chem. J. **40**. 1.
3) Jahrb. Elch. **14**. 137 (1907).

Digitized by Google

lsgg. unterhalb 20° etwas größer als der berechnete Gasdruck. Während dieser Überschuß bei 0° 5 % war, ist er hier bei 10° 3 %.

Die osmotischen Drucke konz. Calciumferrocyanidlsgg. haben Earl of Berkely, E. G. J. Hardley und C. V. Burton[1] zu bestimmen versucht. Sie üben auf die Lsgg. Drucke bis zu 150 Atm. aus, ohne daß durch die Membran merkliche Mengen des gelösten Stoffes hindurchgingen. Die gefundenen Werte sollten zur Bestätigung einer Formel Porters[2] benutzt werden, zeigten aber Unterschiede bis zu 3 %. Die Vff. suchen diese Differenz dadurch zu erklären, daß Porter seine osmotischen Drucke im Vakuum, sie aber unter Atm-druck zählten. Nach Anbringung einer hierauf bezüglichen Korrektur ergibt sich folgende Tabelle.

Gewichtskonz.	Beob. Druck	Berechn. Druck	Korrig. Druck.
49,966	130,66 Atm.	135,04 Atm.	131,45 Atm.
47,219	112,84 „	116,05 „	112,96 „
42,889	87,09 „	88,99 „	86,61 „
39,503	70,84 „	72,54 „	70,61 „
31,388	41,22 „	42,38 „	41,24 „

Wenn man eine Salzlsg. und Wasser nicht durch eine semipermeable, für Salze undurchlässige Niederschlagsmembran, sondern durch eine permeable Membran trennt, so diffundiert sowohl reines Wasser als auch Lsg. hindurch. Versteht man unter dem endosmotischen Äqu. die Wassermenge, die sich gegen einen Gewichtsteil Salz ausgetauscht hat, so hat nun Fr. Wiemers[3] den Einfluß der Temp. und der Konz. der diosmierenden Lsg. auf diese Größe festzustellen gesucht. Zur Unters. gelangten die Alkalihaloide, deren Lsgg. sich in einem Glasring von 4 cm Höhe und 6 cm Weite befanden, der durch Schweinsharnblase abgeschlossen war und auf Wasser schwamm. Es ergab sich, daß das endosmotische Äqu. von der Temp. unabhängig ist, solange nicht die Membran durch sie in ihrer Beschaffenheit geändert wird. Dagegen wächst mit der Temp. die absolute Größe der beiden entgegengesetzten Diffusionsströme proportional der Temp. infolge der größeren Beweglichkeit der Molekeln. Das Imbibitionsvermögen der Membran ändert sich mit der Temp. nicht. Mit wachsender Konz. nehmen beide Diffusionsströme zu, der Wasserstrom jedoch in größerem Maße als der Salzstrom. Infolgedessen wächst das endosmotische Äqu. ebenfalls mit der Konz. Die Be-

1) Proc. R. Soc. A **81**. 434.
2) Jahrb. Elch. **14**. 133 (1907).
3) Ann. Phys. (4) **27**. 1081.

Digitized by Google

ziehung der diffundierten Mengen zur Konz. läßt sich nicht durch eine Gleichung zahlenmäßig ausdrücken. Die Äqu-werte nehmen mit wachsenden Mol-gewicht ab.

Die osmotische Theorie der Lsgg. sucht die charakteristischen Eigenschaften des gelösten Stoffes mit dem osmotischen Drucke P, dem Lsg-vol. V und der absoluten Temp. T in Beziehung zu bringen. E. Biron[1] stellt für die spez. Wärme C' des gelösten Stoffes mit Hilfe des thermodynamischen Potentials die Gleichung $\frac{dC'}{dV} = T\frac{d^2P}{dT^2}$ auf. Es muß hiernach also die Abhängigkeit der spez. Wärme des gelösten Stoffes vom Lsg-vol. der absoluten Temp. und außerdem dem zweiten Differentialquotienten des osmotischen Druckes nach der Temp. proportional sein. Die Gleichung wird einer eingehenden Diskussion unterworfen.

Hydrolyse. — Ein Vorlesungsversuch Vanzettis zur Demonstration der Hydrolyse gelöster Salze ist bereits erwähnt worden.[2]

A. Rosenstiehl hat seine schon früher[3] kritisierten, antiken Darlegungen über Hydrolyse noch mehrmals an andern Stellen aufgewärmt, ohne etwas Neues hinzuzufügen.[4]

Die Unterss. von H. G. Denham über die elektrometrische Bestimmung der Hydrolyse des blauen und des grünen Chromisulfats, sowie über die anormale Hydrolyse von Zn-, Mg-, Th-, Ce-, Ni- und Co-Salzen, über die schon im vergangenen Jahre[5] berichtet worden ist, sind nun auch in deutscher Sprache erschienen.[6]

Mit der Hydrolyse wäss. Lsgg. von Ammoniumrhodanid bei Ggw. von Metallhydroxyden hat sich H. Großmann[7] beschäftigt. Er entfernt die Hydrolysenprodukte nicht auf physik. Wege, wie z. B. Naumann und Rücker durch Abdestillieren[8], sondern auf chem. Wege durch Kochen mit Metallhydroxyden. Die Einwirkung der Metallhydroxyde auf ein Ammonsalz kann in verschied. Weise verlaufen, z. B.

$$\text{I. } MeOH + NH_4R \rightleftarrows MeR + NH_3 + H_2O,$$
$$\text{II. } MeOH + NH_4R \rightleftarrows [MeNH_3]R + H_2O,$$
$$\text{III. } MeOH + 2NH_4R \rightleftarrows NH_4[MeR_2] + H_2O.$$

Außerdem können sich diese Fälle übereinanderlagern.

---

1) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**. 339.
2) Jahrb. Elch. **15** 31.
3) Ib. **14**. 149 (1907).
4) Bull. soc. chim. (4) **3**. 4, 86; Chemikerz. **32**. 160.
5) Jahrb. Elch. **14**. 147 (1907).
6) Z. anorg. Chem. **57**. 361, 378.
7) Ib **58**. 265. 8) Jahrb. Elch. **13**. 304 (1906); **14**. 149 (1907).

Digitized by Google

Großmann untersucht die Einwirkung frisch gefällter und gut gewaschener Metallhydroxyde auf eine 10 proz. siedende Ammoniumrhodanidlsg. Auf Grund seiner Versuche teilt er die wichtigeren anorg. Hydroxyde in drei Gruppen.

1. Starke Basen, welche beim Kochen mit Ammonsalzen diese quantitativ zersetzen: NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, LiOH und $Mg(OH)_2$.

2. Hydroxyde mittlerer Basizität, welche Ammoniakadditionsprodukte, Doppel- oder Komplexsalze oder beides beim Kochen mit Ammonsalzen bilden: $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Hg(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, AgOH.

3. Schwache Basen, welche auf Ammonsalze wenig oder überhaupt nicht einwirken: $Be(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Bi(OH)_3$, $Sn(OH)_4$, $Th(OH)_4$, $Zr(OH)_4$ u. a.

Da die Bildung der Endprodukte außer von der Hydrolyse des Ammoniumsalzes auch noch von der Lsl. des Metallhydroxyds, von seiner Neigung zur Komplexbildung und ähnlichen Faktoren beeinflußt wird, so dürfte die auf Grund dieser Tatsachen bewirkte Einteilung der Basen nicht in allen Fällen stichhaltig sein. So ist denn auch AgOH keineswegs nur von mittlerer Stärke, sondern eine sehr starke Base, trotz seiner Unbeständigkeit.

S. E. Moody[1] benutzt die Hydrolyse des Ammoniummolybdats zur titrimetrischen Bestimmung. Er fügt eine Lsg. von KJ und KJO_3 hinzu, und die bei der Hydrolyse frei werdende Säure scheidet dann aus dem Jodid-Jodatgemisch freies Jod ab, das überdestilliert und titrimetrisch bestimmt wird. Da aber bei der Hydrolyse auch NH_3 frei und beim Destillieren mit übergetrieben wird, so wird als Vorlage eine angesäuerte KJ-Lsg. verwendet, die das NH_3 bindet. Bei einer neutralen Lsg. reagiert das übergetriebene NH_3 mit dem Jod, so daß dann titrimetrisch zu wenig gefunden wird.

Die Hydrolyse des Ammoniumphenolats, eines im reinen Zustande nicht isolierbaren Salzes, hat K. Buch[2] durch Bestimmung des Partialdruckes des Ammoniaks über der wäss. Lsg. des Salzes untersucht. Es wurde die Erniedrigung des NH_3-Partialdruckes in versch. Phenollsgg. bestimmt und zwar auf dynamischem Wege, indem das Ammoniak mit Hilfe einer bekannten Menge eines indifferenten Gases (Knallgas) durch ein mit verd. Salzsäure von bekannter Konz. gefülltes Leitf-gefäß getrieben wurde.

---

1) Am. J. Science, Silliman [4] **25**. 76.
2) Berl. Ber. **41**. 692.

Digitized by Google

NH_3 Mol/l	Phenol Mol/l	NH_3-Druck in mm Hg bei 25°
1,008	—	13,56
0,988	0,245	11,47
0,969	0,492	9,91
0,929	0,980	7,90
0,925	1,03	7,76
0,900	1,33	6,49

Die NH_3-Konzz. sind nach Gaus dem Henryschen Gesetze gemäß proportional ihren Partialdrucken, und zwar beträgt der Druck für eine 1,0 n NH_3-Lsg. 13,45 mm bei 25°. Die Konzz. des freien Ammoniaks für die gefundenen Partialdrucke P_{NH_3} sind demnach $\frac{P_{NH_3}}{13,45}$. Die Konz. des zunächst als vollständig diss. betrachteten Salzes ist gleich der Gesamt-NH_3-Konz. $B - \frac{P_{NH_3}}{13,45}$, das freie Phenol ist gleich dem Gesamtphenol s minus Salzkonz., also $s - \left(B - \frac{P_{NH_3}}{13,45}\right)$. Die Hydrolysenkonst. K ist durch die bekannte Formel

$$K = \frac{[\text{Säure}]\,[\text{Base}]}{[\text{Salz}]^2} = \frac{\frac{P_{NH_3}}{13,45}\left(s - B + \frac{P_{NH_3}}{13,45}\right)}{\left(B - \frac{P_{NH_3}}{13,45}\right)^2} = \frac{K_w}{K_s \cdot K_b}$$

gegeben. Die Hydrolysenkonst. des Phenols ist $K_s = 1,3 \cdot 10^{-10}$, die des NH_3 $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ und K_w, das Ionenprodukt des Wassers, ist $1,2\ 10^{-14}$. Aus diesen Zahlen ergibt sich als theoretischer Wert für die Hydrolysenkonst. des Ammoniumphenolats der Wert 5,1. Aus den Versuchen ergeben sich folgende Werte:

NH_3-Drucke	B	$C_6H_5ONH_4$	freies C_6H_5OH	K	α
11,47	0,85	0,13	0,11	5,1	1,00
9,91	0,74	0,23	0,26	3,6	0,83
7,90	0,59	0,34	0,64	3,2	0,79
7,76	0,58	0,35	0,68	3,2	0,79
6,49	0,48	0,42	0,91	2,5	0,70.

Der berechnete Wert der Hydrolysenkonst. $K = 5,1$ stimmt mit dem bei der am Phenol verdünntesten Lsg. gefundenen überein. Daß bei den übrigen Lsgg. die Konstt. abnehmen, beruht jedenfalls darauf, daß man für höhere Konzz. das Salz nicht mehr als vollständig diss. betrachten darf, wie es die einfache Formel voraussetzt.

Digitized by Google

Für die unvollständige Diss. mit dem Diss-grade α erhält man die Gleichung $\frac{K_w}{K_s \cdot K_b} = \frac{[\text{Säure}]\,[\text{Base}]}{[\text{Salz}]^2 \cdot \alpha^2}$ und $\alpha = \sqrt{\frac{K}{5{,}1}}$. Die so für α berechneten Werte sind recht wahrscheinlich.

Wenn die elektrolytischen Diss-konstt. von Säuren oder Basen zwischen 10^{-7} und 10^{-10} liegen, so können sie nicht mehr direkt durch Leitf-messungen bestimmt werden, wohl aber durch Messung der Hydrolyse ihrer Salze durch Leitf-bestimmung. Auf diese Weise mißt H. Lundén[1] die Hydrolyse der Salze schwacher Säuren und schwacher Basen und ihre Änderung mit der Temp. Ist K_w das Ionenprodukt des Wassers, so ist $\frac{K_s \cdot K_b}{K_w} = \left(\frac{1-x}{x}\gamma\right)^2$, wenn x den hydrolytischen und γ den elektrolytischen Diss-grad des Salzes bedeutet. Das Salz wird am besten so gewählt, daß x zwischen 0,3 und 0,7 liegt.

Die elektrolytische Diss-konst. für Ammoniak bestimmte Lundén aus der Leitf. der wäss. Lsgg., ebenso die der Essigsäure.

Temp.	Ammoniak	Essigsäure
10°	$1{,}63 \cdot 10^{-5}$	$1{,}83 \cdot 10^{-5}$
15°	$1{,}71 \cdot 10^{-5}$	$1{,}85 \cdot 10^{-5}$
25°	$1{,}87 \cdot 10^{-5}$	$1{,}86 \cdot 10^{-5}$
40°	$1{,}98 \cdot 10^{-5}$	$1{,}80 \cdot 10^{-5}$
50°	$1{,}96 \cdot 10^{-5}$	$1{,}74 \cdot 10^{-5}$

Für Borsäure wurde K_s aus der Leitf. des Na- und des NH_4-Salzes erschlossen und zwar ergab sich $K_s \cdot 10^{10}$ bei 15° zu 5,48, bei 25° zu 6,62, bei 40° zu 8,49. Die Beweglichkeit des Anions H_2BO_3' ist bei 15° 29,0, bei 25° 36,8 und bei 40° 49,7. Für dasselbe Anion ist ferner $\Lambda_\infty = 18{,}5 + 0{,}6471\ t + 0{,}00328\ t^2$.

Die Konstt. für Pyridin wurden durch Leitf-bestimmungen des Chlorhydrats und des Acetats, für p-Nitrophenol durch Leitf-messungen der wäss. Lsgg. derselben und des Na-Salzes, für α, α', γ-Trimethylpyridin durch Leitf-messungen der wäss. Lsgg. und des Chlorhydrats festgelegt.

Temp.	Pyridin	p-Nitrophenol	α, α', γ-Trimethylpyridin
10°	$1{,}06 \cdot 10^{-9}$	$4{,}46 \cdot 10^{-8}$	$1{,}22 \cdot 10^{-7}$
15°	$1{,}41 \cdot 10^{-9}$	$5{,}52 \cdot 10^{-8}$	$1{,}42 \cdot 10^{-7}$
25°	$2{,}28 \cdot 10^{-9}$	$6{,}97 \cdot 10^{-8}$	$2{,}05 \cdot 10^{-7}$
40°	$4{,}25 \cdot 10^{-9}$	$10{,}2 \cdot 10^{-8}$	$3{,}05 \cdot 10^{-7}$
50°	$6{,}19 \cdot 10^{-9}$	$12{,}7 \cdot 10^{-8}$	$3{,}75 \cdot 10^{-7}$

1) J. chim.-phys. **5**. 574.

Digitized by Google

Die Beweglichkeiten des Anions sind:

Temp.	C_5H_5NH'	$C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot O'$	$C_5H_2(CH_3)_3NH'$
10°	29,1	23,1	22,2
15°	33,4	26,3	25,7
25°	43,1	33,7	33,4
40°	58,7	45,4	45,8
50°	69,2	53,3	54,0.

Ferner ist Λ_∞ für C_6H_5NH' gleich $20{,}0 + 0{,}8760\,t + 0{,}00208\,t^2$, für $C_6H_4NO_2 \cdot O'$ gleich $16{,}55 + 0{,}6301\,t + 0{,}00208\,t^2$ und für $C_5H_2(CH_3)_3NH'$ gleich $15{,}3 + 0{,}6668\,t + 0{,}00208\,t^2$.

H. Lundén bestimmte dann aus der Leitf. des Salzes von α, α', γ-Trimethylpyridin mit p-Nitrophenol die Hydrolyse dieses Salzes und berechnete daraus dann das Ionenprodukt des Wassers in guter Übereinstimmung mit den auf andern Wegen gefundenen Werten zu $0{,}31 \cdot 10^{-14}$ bei 10°, zu $0{,}46 \cdot 10^{-14}$ bei 15°, zu $1{,}05 \cdot 10^{-14}$ bei 25°, zu $2{,}94 \cdot 10^{-14}$ bei 40° und zu $5{,}17 \cdot 10^{-14}$ bei 50°.

Aus der Veränderlichkeit der Diss.- und Hydrolysenkonstt. mit der Temp. wurden dann in bekannter Weise die Diss-wärmen und die Hydrolysenwärmen berechnet.

Zustand in Lösungen. — Die Isomerie der beiden Chromichloridhydrate von der stöchiometrischen Formel $CrCl_3 + 6\,H_2O$ ist schon oft und eingehend behandelt worden.[1] Nach A. Werner gibt man dem grünen Salze am zweckmäßigsten die Formel $Cr[Cl_2(H_2O)_4]Cl + 2\,H_2O$, dem graublauen Salze aber die Formel $Cr[(H_2O)_6]Cl_3$. J. Sand und F. Grammling[2] haben nun gefunden, daß das graublaue Chromitrichloridhexahydrat im Molekül zwei Chromatome besitzt. In einer wäss. Lsg. dieses Salzes hat man fast ausschließlich die in normaler Weise elektrolytisch diss. und schwach hydrolysierte Verb. $Cr_2[n\,H_2O]Cl_6$. Das graublaue Chloridhydrat ist demnach nicht ein Isomeres, sondern ein Polymeres des grünen Salzes, das im Gegensatz zum graublauen Salze das einfache, der Wernerschen Formel entsprechende Mol-gewicht besitzt. Die Rechtfertigung dieser Annahme ergibt sich aus Beobachtungen, die die Vff. bei der allmählichen Neutralisation des graublauen Chlorids durch NaOH machten. Die hierbei erfolgende Abnahme der $H^{\cdot}$-Konz. wurde elektrometrisch bestimmt. Die gemessenen π-Werte der untersuchten Konz-ketten folgten der Gleichung $-\pi = 0{,}0585\,[\lg x - {}^1/_2(\lg(2+x) + \lg(c \cdot v + x))] + \text{Konst.}$, die aus der Annahme $Cr_2^{\cdot\cdot\cdot}$ hervorgeht, und

1) Jahrb. Elch. **14**. 150 (1907).

2) Z. physik. Chem. **62**. 1.

Digitized by Google

nicht etwa der Formel $-\pi = 0{,}0585\,[\lg x' - \lg(1-x')] + \text{Konst.}$, die gelten müßte, wenn ein Hydrat $Cr(H_2O)_6Cl_3$ in Lsg. vorhanden wäre.

Einen zweiten Beweis für ihre Annahme erblicken die Vff.[1] in den Ergebnissen der Unters. über die Geschw., mit der sich in Lsgg. von graublauem Chromichloridhydrat, KJO_3 und KJ freies Jod bildet. Auch hier läßt sich das gefundene Zeitgesetz nicht erklären, wenn man dem Chromichlorid die einfache Formel mit nur einem Chromatom im Molekül zuschreibt. Gute Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie ergibt sich stets, wenn man mit der Doppelformel $Cr_2Cl_6 \cdot x H_2O$ rechnet.

Mit den grünen Sulfaten des Chroms hat sich auch A. Colson seit langer Zeit beschäftigt. Er faßt seine zahlreichen Arbeiten zusammen[2] und teilt die grünen Chromsulfate nach der Anzahl der durch $BaCl_2$ fällbaren Sulfatreste in drei Typen, die den Formeln $Cr_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3 H_2O$ und $Cr_2(SO_4)_3 2\,H_2O$ entsprechen. Das violette Sulfat besitzt die Formel $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 3\,H_2O$. Während das Molekül $Cr_2(SO_4)_3$ keine elektrolytische Diss. erleidet und daher auch keine Sulfatrk. zeigt, tritt durch Eintritt je eines Moleküls Wasser ein Sulfatrest in den ionisierbaren Zustand über. Jedem dieser Sulfattypen soll dann noch eine gewisse Anzahl von Isomeren und von sauren Salzen, z. B. $(HO)_2Cr_2(SO_4H)_4$ entsprechen. Wie man sieht, zeigen die Colsonschen Ideen schon eine gewisse Ähnlichkeit mit der Wernerschen Auffassung.

Die Lsgg. dieser normalen Salze liefern bei höheren Tempp. kondensierte Chromsulfate, wie es Recoura beim violetten Sulfat gefunden hat: $2\,Cr_2(SO_4)_3 \cdot n H_2O = H_2SO_4 + Cr_4O(SO_4)_5 + (n-1)H_2O$. Beim Eindampfen der grünen normalen Lsgg. erhält man feste Produkte, die als polymerisierte Sulfate zu betrachten sind.

Im vorhergehenden Berichtsjahre war über Unterss. von Spitalsky und von Lundberg über den Zustand von Chromat- und Bichromatlsgg. berichtet worden.[3] Mit diesen Gleichgewichtsverhältnissen hat sich nun auch M. S. Sherill[4] beschäftigt, wobei er zu etwas anderen Ergebnissen wie Spitalsky gelangt. Sherill nimmt an, daß sich in den Chromatlsgg. neben den Produkten der Diss. $H_2Cr_2O_7 \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + Cr_2O_7''$ auch noch Hydrochromation $HCrO_4'$ in reichlicher Menge befindet. Dieses Hydrochromation diss. sowohl

1) Z. physik. Chem. **62**. 28.
2) Ann. chim. phys. [8] **12**. 433.
3) Jahrb. Elch. **14**. 154 (1907).
4) J. Am. Chem. Soc. **29**. 1641 (1907).

Digitized by Google

nach $HCrO_4' \rightleftarrows H^+ + CrO_4''$, als auch nach $2\,HCrO_4' \rightleftarrows Cr_2O_7'' + H_2O$. Zur Prüfung dieser Annahme hat Sherill in Gemeinschaft mit F. M. Eaton, A. Merill und D. E. Rieß eine Unters. unternommen. Es wurden zunächst die Gefrierpunktserniedrigungen eines größeren Intervalles von Kaliumbichromat- und Chromsäurelsgg. festgelegt. Wenn das Bichromat nur nach der ersten Gleichung diss. wäre, so müßte der van't Hoffsche Faktor $i = 3$ sein. Er erreicht aber bei den größten Verdd. den Wert $i = 3{,}33$. Die Vff. schließen daraus, daß in der Lsg. auch Hydrochromation nach der dritten Gleichung entstanden ist. Eine angenäherte Berechnung der Hydrolysenkonst. dieser Gleichung $2\,HCrO_4' \rightleftarrows Cr_2O_7'' + H_2O$ aus den i-Werten der Bichromatlsgg. ergab den Wert $K_{II} = 61$, aus den i-Werten der Chromsäurelsgg. den Wert $K_{II} = 27$.

Sherill bestimmt dann weiter die Hydrolyse von Ammoniumchromat durch Leitf-messungen an ammoniakalischen Chromatlsgg. Für reines $(NH_4)_2CrO_4$ ergab sich als mol. Grenzleitf. bei 18° der Wert 141,3. Die Diss-konst. des Gleichgewichtes $HCrO_4' \rightleftarrows H^+ + CrO_4''$ wurde zu $K_i = 5{,}7 \cdot 10^{-7}$ bei 18° bestimmt. Die Hydrolyse des Ammoniumchromats wurde ferner aus Verteilungsversuchen am NH_3 zwischen Chloroform und Wasser bzw. Chromsäurelsgg. berechnet. Auf diesem Wege ergab sich die Diss-konst. in guter Übereinstimmung mit dem oberen Werte zu $K_i = 6{,}2 \cdot 10^{-7}$ bei 18° und $7{,}4 \cdot 10^{-7}$ bei 25°. Ammoniumchromat ist danach in verd. Lsgg. zu etwa 2,7 % hydrolysiert.

Schließlich wurde die Lsl. des Ag_2CrO_4 in verdünnten Lsgg. von NH_3 und von HNO_3 bestimmt. Das Lsl-produkt des Silberchromats bei 25° ergab sich zu $9 \cdot 10^{-12}$. In HNO_3-Lsgg., die stärker als 0,075 n sind, scheidet sich neben dem Ag_2CrO_4 auch $Ag_2Cr_2O_7$ ab, dessen Lsl-produkt bei 25° $2 \cdot 10^{-7}$ ist. Die Vff. berechnen hieraus für die Gleichgewichtskonstt. K_{II} und K_i Werte, die mit den oben gefundenen gut übereinstimmen.

Sherill und seine Mitarbeiter ziehen aus ihren Unterss. den Schluß, daß in den Chromsäure- und Bichromatlsgg. reichliche Mengen von Hydrochromation vorhanden sind, sie kommen also zu einem anderen Ergebnis wie Spitalsky.

Das Drehungsvermögen wäss. Lsgg. von Weinsäure wird bekanntlich durch Zusatz von Natriummolybdat stark beeinflußt. P. Quinet[1] hat die Abhängigkeit des $[\alpha]_D$ von der Molybdatkonz. benutzt, um Verbb. zwischen den beiden Komponenten nachzuweisen. Außerdem

1) C. r. **147**. 203.

Digitized by Google

hat er die Dichten, die Leitf. und die Gefrierpunktsänderungen dieser Lsgg. dazu benutzt. Wie H. Großmann aber zeigt[1], sind die Quinetschen Beobachtungen nicht neu und auch nicht richtig interpretiert. Großmann und Pötter haben früher bereits die Natriummolybdänyltartrate und -bitartrate isolieren können, deren Lsgg. ein Maximum der Gefrierpunktserniedrigung aufweisen, während bei den Leitf- und Drehungskurven keine Unstetigkeiten nachzuweisen sind.

Über den Zustand des in einer KJ-Lsg. gelösten J entw. P. Lami[2] Anschauungen, die ebenso richtig wie zum Teil alt sind. Er führt einige Leitf- und Überführungsbestimmungen aus und nimmt eine Diss. nach $KJ_3 = KJ_2' + J'$ an.

In weiterem Umfange hat sich F. Olivari[3] mit den Kaliumpolyjodiden beschäftigt. Ein Molekül vermag bis zu 4 Molekülen J_2 zu addieren, wobei das Lsg-mittel eine große Rolle spielt. So erlauben sämtliche Alkohole, Säuren, Ester, Ketone, Cyan- und Nitroverbb. die Bildung von Polyjodiden, solange sie nicht mit Jod in Rk. treten. Je größer die DC. des Lsgmittels ist, desto mehr KJ vermag sich darin in Ggw. von J. zu lösen.

Mit dem Verhalten der Polyjodide in Nitrobenzollsg. haben sich H. M. Dawson und C. G. Jackson[4] beschäftigt. H. M. Dawson bestimmt zunächst die chem. Diss. der Polyjodide der Alkalimetalle und der Ammoniumradikale durch Verteilungsversuche, indem die Verteilung von KJ und von J zwischen Nitrobenzol und wäss. KJ-Lsg. bei 18° gemessen wurde. Nach diesen Versuchen existieren in Nitrobenzol die Polyjodide des Kaliums KJ_9, KJ_7, KJ_5 und KJ_3. Diese Verbb. gehen dann durch stufenweise Abspaltung von J_2 ineinander über. Eine KJ_3-haltige Nitrobenzollsg. enthält 0,016 % freies, titrierbares Jod, eine KJ_5-haltige 2,5 %, eine KJ_7-haltige 14 % und eine KJ_9-haltige 26 % freies Jod. Eine an J gesättigte Jodkaliumlsg. in Nitrobenzol enthält auf 1 KJ 5,50 J_2, von denen 68 %, der Verb. $KJ_{8,5}$ entsprechend, gebunden sind. Die Diss. der Polyjodide wird demnach durch freies Jod stark zurückgedrängt. Mit der Verd. nimmt die Diss. zu. Sie beträgt in einer 0,48 KJ_9-Lsg. 8,6 %, in einer 0,1 KJ_9-Lsg. aber 36 %. Untersucht man gleichkonz. Lsgg. der Enneajodide versch. Metalle (Cs, Rb, K, Na, Li, $N(CH_3)_4$), so findet man denselben Diss-grad. Dies erklärt sich dadurch, daß diese

1) Z. anorg. Chem. **60**. 50.
2) Boll. chim. Farm. **47**. 435.
3) Atti R. Accad. Lincei Rom. [5] **17**. II, 584.
4) Proc. Chem. Soc. **24**. 181, 213; J. Chem. Soc. **93**. 1308, 2063.

Digitized by Google

sämtlichen Polyjodide dasselbe Ion haben, das dann einen Zerfall in freies Jod und in ein einfacheres Ion erleidet.

In Gemeinschaft mit Jackson untersucht Dawson dann die elektrolytische Diss. der Polyjodide. Das Kaliumtrijodid bewirkt in Nitrobenzol eine bedeutend größere Gefrierpunktsdepression als Jod, ebenso die übrigen Polyjodide des K und zwar verhalten sich die durch J_2, KJ_3, KJ_5, KJ_7 und KJ_9 bewirkten Gefrierpunktserniedrigungen wie 1 : 1,80 : 1,90 : 2,25 : 2,74. Da die chem. Depression des KJ_3, wie oben gefunden wurde, sehr gering ist, so ist die große Gefrierpunktsdepression auf eine sehr hohe elektrolytische Diss. zurückzuführen. Hierfür spricht auch die große Leitf. dieser Lsgg. Mit Hilfe der so bekannten elektrolytischen Diss. des Trijodids und der bekannten chem. Diss. der höheren Polyjodide berechnen die Vff. dann für diese Polyjodide Depressionswerte des Gefrierpunktes, die mit den tatsächlich beobachteten befriedigend übereinstimmen.

Bei ein- und demselben Kation nehmen die Leitff. mit wachsendem Jodgehalt ab, was sich durch die Abnahme der Ionenbeweglichkeit mit zunehmender Größe erklärt. Untersucht man die Penta-, Hepta- und Enneajodide versch. Metalle, so nimmt die Leitf. in der Reihenfolge NH_4, Rb, K, Cs, Na, $N(CH_3)_4$, Li, $N(C_2H_5)_4$ und $N(C_3H_7)_4$ ab. Bei den Trijodiden trifft diese Reihenfolge nicht zu. Die Trijodide leiten etwas besser als die einfachen Jodide. Von großem Einfluß auf die Ionisation scheint das Lsg-mittel zu sein. Denn in wäss. Lsg. besitzen KJ und KJ_3 dieselben Diss-konstt., zeigen aber in $C_6H_5 \cdot NO_2$-Lsg. große Unterschiede.

Zum Schluß bringen die Vff. noch einige Messungen über die Gschw. der Polyjodidionen und über ihr Mol-vol.

A. Benrath hat früher[1] darauf hingewiesen, daß ein Gemisch von $CuCl_2$ und $CdCl_2$ in wäss. Lsg. eine geringere Gefrierpunktserniedrigung hervorruft, als sich aus den Mengen der beiden Komponenten additiv berechnet, daß aber die Siedepunktserhöhung in normaler Weise erhöht wird. Er hat dies Verhalten in der Kälte auf die Bildung von Komplexen zurückgeführt, die in der Siedehitze zerfallen sind. Benrath[2] hat den Einfluß der Temp. auf die Komplexbildung in Lsgg. nun weiter verfolgt. Die Abweichungen der gefundenen Siedepunktserhöhungen von den aus den Partialerhöhungen addidiv berechneten sind nicht nur von der Natur, sondern auch von der Konz. der Komponenten abhängig. So ist die Siedepunktserhöhung,

1) Jahrb. Elch. **14**. 156 (1907).
2) Z. anorg. Chem. **58**. 257.

Digitized by Google

die der Zusatz eines Chlorides zu einer NaCl-Lsg. hervorruft, bei NaCl selbst, bei $CoCl_2$ und $CuCl_2$ pos. und von derselben Größe, so daß hier keine Komplexbildung vorliegt, wie beim Zusatz von $CdCl_2$ oder $HgCl_2$, wo die Siedepunktserhöhung abnahm. Ähnliche Beobachtungen wurden an alkoholischen Lsgg. gemacht. Benrath schließt aus seinen Versuchen, daß Gemische von Salzen, die in fester Form miteinander Komplexe bilden, und die den Gefrierpunkt ihrer Lsgg. so beeinflussen, als sei nicht das Salzgemisch, sondern das komplexe Salz aufgelöst worden, auf den Siedepunkt in dieser Hinsicht einen verhältnismäßig geringeren Einfluß ausüben. Der van't Hoffschen Theorie der Lsgg. gemäß könnte man diese Tatsache so deuten, als verringere Temp-erhöhung die Komplexbildung in Lsg. In schwach diss. Lsg-mitteln, wie Alkohol, reagieren viele Salzgemische, die sich in wäss. Lsg. normal verhalten, als seien die Bestandteile zu Komplexen zusammengetreten.

Bei einigen experimentellen und thermodynamischen Studien über Neutralsalzwirkung bringt B. v. Szyszkowski[1] eine Unters. über das Gleichgewicht zwischen H_2S und Kohlensäure im Ultramarin in Ggw. von Neutralsalzen. Das im Wasser suspendierte Ultramarin wird durch CO_2 unter Entw. von H_2S zersetzt. Mit H_2O allein wird kein H_2S entw., so daß man auf eine sehr kleine Lsl. des entsprechenden Sulfids schließen muß. Wenn man die zweite Diss-stufe vernachlässigt, so handelt es sich um das Gleichgewicht

$$H'_{H_2CO_3} + HS'_{Sulf.} \rightleftarrows H_2S \rightleftarrows H'_{H_2S} + HS'_{H_2S}.$$

Daraus ergiebt sich dann die Gleichgewichtskonst.

$$K = \frac{C_{H'(H_2CO_3)} \cdot C_{HS'(Sulf.)}}{C^2_{H'(H_2S)}}.$$

Wegen seiner kleinen Lsl. kann das Sulfid als vollständig diss. und hydrolytisch gespalten betrachtet werden. $C_{HS'(Sulf.)}$ bildet daher ein Maximum und bleibt konstant für alle Ursachen, die seinen Wert zu vergrößern streben. Es wird also $K' = \frac{C_{H'(H_2CO_3)}}{C^2_{H'(H_2S)}}$. Diese beiden Gleichungen gestatten nun die Prüfung des Neutralsalzwirkungsgesetzes. Wie früher[2] gezeigt wurde, üben die Neutralsalze auf H_2CO_3 eine stärker diss. Wirkung als Wasser aus. Dasselbe muß auch beim H_2S der Fall sein. Wenn man das Ultramarin anstatt in Wasser in Neutralsalzlsgg. untersucht, so muß der Wert der

1) Z. physik. Chem. **63**. 421.
2) Jahrb. Elch. **14**. 368 (1907).

Digitized by Google

Funktion $\frac{C_{H\cdot(H_2CO_3)}}{C^2_{H\cdot(H_2S)}}$ für steigende Neutralsalzkonzz. abnehmen, da der Nenner das Quadrat der H-Ionenkonz. enthält, während die ersten Potenzen der beiden Konzz. $C_{H\cdot(H_2CO_3)}$ und $C_{H\cdot(H_2S)}$ nach demselben Gesetze wachsen. Die Lsl-beeinflussung durch die Neutralsalze kann vernachlässigt werden. Wenn K und K' unter einen gewissen Grenzwert K_0 sinken, so hört die H_2S-Abspaltung merkwürdigerweise auf, was wohl auf die Grenze der Empfindlichkeit des H_2S-Nachweises zurückzuführen ist. Der Wert der Salzkonz. C_{K_0}, bei welcher der Grenzwert K_0 erreicht wird, gestattet die Vergleichung der Neutralsalzwirkung von versch. Salzen. Sein reziproker Wert $H = \frac{1}{C_{K_0}}$ bildet ein Maß der Neutralsalzwirkung. Es ergab sich, daß die Neutralsalzwirkung der mit Na verbundenen Anionen mit dem Verb-gewicht wächst. Der Einfluß von Nichtelektrolyten konnte nicht untersucht werden.

Vf. schlägt ein Verfahren zur Prüfung der chem. Wid-fähigkeit des Ultramarins vor, indem dasselbe, in einer 1,4 norm. NaCl-Lsg. suspendiert, nach viertelstündigem Durchleiten eines mäßig starken CO_2-Stromes keine H_2S-Entw. geben soll.

B. v. Szyszkowski bringt dann eine thermodynamische Theorie der Neutralsalzwirkung. Er geht hierbei von der Jahnschen erweiterten Gleichgewichtsgleichung für binäre Elektrolyten aus und kommt schließlich zu der Formel

$$K = \frac{C_1^2}{C_0'} \cdot e^{-\frac{2}{R}[(1-\alpha)\varphi_{\infty}' + \alpha(\varphi_{01}' + \varphi_{02}')]\cdot c},$$

wo C_1 und C_0' sich auf die Konz. des diss. und des nichtdiss. Anteils des schwachen Elektrolyten, c auf die Konz. des starken bezieht. φ ist eine thermodynamische Funktion, der nicht gestrichene Index 0 bezieht sich auf den nichtdiss. Anteil des schwachen, die gestrichenen 0′, 1′, 2′ auf die Mol-arten des starken Elektrolyten. Der Ausdruck $\frac{C_1^2}{C_0'}$ stellt das Ostwaldsche Gesetz dar, der Exponent von e die Abweichungen von demselben bzw. den Neutralsalzeffekt. Auf Grund einer Diskussion dieser Formel sucht Vf. dann die Neutralsalzwirkung zu erklären.

Mit dem Nachweis der Existenz von Hydraten in Lsgg. hat sich wiederum H. C. Jones[1] in Fortsetzung seiner früheren Arbeiten auf diesem Gebiete beschäftigt.[2] Nachdem er auf Grund seiner

1) Am. Chem. J. **39**. 313.
2) Jahrb. Elch. **14**. 143 (1907).

Digitized by Google

früheren Unterss. das Auftreten von Hydraten in Lsgg. sichergestellt zu haben glaubt, befaßt er sich jetzt in Gemeinschaft mit Ch. M. Stine mit der Beeinflussung der Hydratation des einen gelösten Salzes durch ein zweites. Es werden wiederum umfangreiche Leitf- und Gefrierpunktsbestimmungen ausgeführt und mit ihrer Hilfe wie früher die Anzahl der Hydratmolekeln in den einfachen und binären Salzlsgg. berechnet. Ein Zusatz von KCl zu einer $CaCl_2$-Lsg. verringert die pro Mol $CaCl_2$ gebundene Menge Hydratwasser. $MgCl_2$ wirkt stärker als KCl, da es sich selbst zu hydratisieren strebt. Aus dem umfangreichen Versuchsmaterial ziehen die Vff. den Schluß, daß die gelösten Salze sich stets gegenseitig zu dehydratisieren streben. Ferner sollen die nichtdiss. Molekeln im allgemeinen ein größeres Hydratationsvermögen besitzen als ihre Ionen.

Vermischt man zwei Elektrolytlsgg. miteinander, so beobachtet man meistens eine Abnahme der elektrischen Leitf. Die Vff. führen dies nicht nur auf eine Verminderung der Diss. zurück, sondern auch auf eine Vermehrung der inneren Reibung des Lsg-mittels und auf eine Veränderung der Wasserhüllen der Ionen, die auf eine Veränderung des Betrages der Hydratation zurückzuführen ist.

Einen Beweis für die Existenz von Hydraten in wäss. Salzlsgg. glauben E. H. Rennie, A. J. Higgin und W. T. Cooke[1] darin zu erblicken, daß die Auflsg. von Cu durch HNO_3 durch Hinzufügen gewisser Metallnitrate beschleunigt wird, da diese Nitrate zur Hydratation Wasser verbrauchen und daher die Konz. der freien Salpetersäure erhöhen. Durch einige andere Nitrate, wie z. B. KNO_3, $RbNO_3$ und $CsNO_3$, wird die Rk. verlangsamt, weil diese Nitrate sich mit HNO_3 zusammenlagern.

Mit dem Zustand org. Farbstoffe in Lsgg. haben sich L. Pelet-Jolivet und A. Wild[2] beschäftigt. Die meisten sauren und basischen Farbstoffe, wie Fuchsin, Methylenblau, Kristallviolett, Safranin, Kristallponceau und Naphtolgelb S sind elektrolytisch diss., wie Leitf-bestimmungen ergaben. Auch das Na-Salz des Kongorots erwies sich als Elektrolyt, während die freie Säure in der Kälte, wo sie keine Färbeeigenschaften besitzt, eine kolloidale Lsg. von blauer Farbe liefert. Die Vff. ziehen aus ihren ultramikroskopischen Versuchen und aus ihren Leitf-bestimmungen den Schluß, daß die Farbstoffe in Lsgg. ionisiert sind, daß einige aber gleichzeitig kolloidal gelöst sein können, was durch Anwesenheit anderer Elektrolyte noch begünstigt wird.

1) Proc. Chem. Soc. **24**. 141; J. Chem. Soc. **93**. 1162.
2) C. r. **147**. 683.

Digitized by Google

Die Veränderungen, welche durch Wechselwirkung zwischen Rohrzucker und anderen gelösten Stoffen in wäss. Lsgg. hervorgerufen werden, haben R. J. Caldwell und R. Whymper zu einer Unters. veranlaßt.[1] Die Vff. wollen die Wirkung der gelösten Stoffe auf die Hydrolyse des Rohrzuckers durch Säuren feststellen und bestimmen dazu die Änderungen des Drehungsvermögens, der Dichte und der elektrischen Leitf. einer Lsg. von einem Mol. in 1000 g Wasser nach Zusatz von einem Mol. eines Salzes oder eines Nichtelektrolyten. Das Drehungsvermögen wird durch Nichtelektrolyte wie Acetaldehyd, Essigsäuremethylester, Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol, Harnstoff, Pyridin, Glycerin, Chloralhydrat nur wenig beeinflußt. Durch Salze wird das Drehungsvermögen hingegen merklich vermindert. Ebenso merklich wird das Vol. vermehrt, während die Leitf. der Salze durch Zuckerzusatz beträchtlich herabgedrückt wird. Die Vff. suchen diese Beeinflussung durch Elektrolyte durch die Annahme von Verbb. zwischen Zucker und Salzen zu erklären.

Die hier früher besprochene Arbeit von A. Hantzsch[2] über den Zustand von Stoffen in absoluter Schwefelsäure gibt G. Oddo und E. Scandola[3] Veranlassung, über ihre Arbeiten über dasselbe Problem zu berichten. So sei ihnen die Darst. absoluter H_2SO_4 auf Grund des neuen auch von Hantzsch benutzten Kriteriums des maximalen Gefrierpunktes schon lange geglückt. Der von Hantzsch an mehr als 60 Stoffen bestätigten Tatsache, daß diese sich in absoluter H_2SO_4 mit $^2/_3$ Mol-gewicht lösen, stellen Oddo und Scandola zwei Versuchsreihen an Pyridin und Chinolin entgegen, die das halbe Mol-gewicht lieferten. Sie greifen auf Grund ihres mangelhaften Materials die Hantzschsche Hydroniumhypothese sehr heftig an. Hantzsch indessen[4] vermag die unzureichenden Einwände Oddo-Scandolas zu entkräften und hält seine Ergebnisse aufrecht. In einer dritten Abhandlung bringt A. Hantzsch[5] noch mehr experimentelles Material. K_2SO_4 z. B., das sich als $KHSO_4$ auflöst, ergab das Mol-gewicht 81,5, also $^2/_3$ des Mol-gewichtes 136 des Hydrosulfats. Hantzsch bestätigt so seine frühere Beobachtung, daß die Stoffe, welche als saure Sulfate gelöst werden, selbst innerhalb ziemlich großer Konz-gebiete nahezu konstant Mol-gewichte haben, die zwischen den Zweidrittel- und den halben Werten der berechneten

1) Proc. Roy. Soc. **A. 81.** 117.
2) Jahrb. Elch. **14.** 159 (1907); vgl. dazu Z. physik. Chem. **62.** 178.
3) Z. physik. Chem. **62.** 243.
4) Ib. **62.** 626.
5) Ib. **65.** 41.

Digitized by Google

Mol-gewichte liegen. Zu den unverändert in Form saurer Sulfate gelösten Stoffen gehören außer den Chinonen und Diketonen auch die Säurenitrile, nicht aber die Alkohole, da letztere in Alkylschwefelsäuren und Wasser (Hydroniumsulfat) verwandelt werden. Ebenso wie Di- und Trinitrobenzol wird auch Nitromethan unverändert mit dem berechneten Mol-gewichte aufgelöst. Dagegen erscheinen die Mononitrobenzole mit zu kleinen Mol-gewichten, sind also als Elektrolyte von noch unbekannter Art in Lsg. zu betrachten. Während schwache Säuren mit gut bestimmbaren Affinitätskonstt. sich kryoskopisch wie Salze oder Wasser verhalten, also wohl in Acylhydroniumsulfate verwandelt werden ($XOH_2 \cdot SO_4H$), und mittelstarke Säuren (CCl_3COOH, Oxalsäure, Pikrinsäure) mit normalen Mol-gewichten, also als Nichtelektrolyte, auftreten, werden sehr starke Säuren mit nicht mehr bestimmbaren Affinitätskonstt. meist wieder zu Elektrolyten, sind alsdann aber wohl nicht als Salze, sondern unter Bildung komplexer Verbb. mit Schwefelsäure als Säuren diss. Die Sulfonsäuren (Benzol- und Nitrobenzolsulfonsäure) sowie Alkylschwefelsäuren sind allerdings nur wenig, Toluolsulfonsäure ist aber stark, Nitrosylschwefelsäure sehr stark diss., und die ungesättigte Azobenzolsulfonsäure sogar bis zu $^1/_3$ ionisiert. Annähernd in zwei Ionen gespalten erscheinen phosphorige und Metaphosphorsäure. Am stärksten ionisierend wirkt die Salpetersäure, die fast genau mit $^1/_4$ ihres Mol-gewichtes auftritt und in der Lsg. wohl als eine sehr starke, weitgehend diss. komplexe „Salpeterschwefelsäure“ enthalten ist.

Auf Grund der Unterss. von Ramsay, Tammann u. a. nimmt man an, daß in den flüssigen Amalgamen die betreffenden Metalle einatomig gelöst sind. G. Mc Phail Smith[1] weist nun darauf hin, daß die beobachteten Dampfdruckerniedrigungen des Hg sich auch durch die Annahme erklären lassen, daß das gelöste Metall nicht als solches in dem flüssigen Amalgam enthalten ist, sondern als Verb. LiHg bzw. $NaHg_6$, KHg_6, $BaHg_{12}$, $TlHg_2$. Auch die Gefrierpunktserniedrigungen und EMKK stimmen mit dieser Annahme gut überein. Um die relative Beständigkeit der Amalgame des K, Rb und Cs kennen zu lernen, wurden sie der Einwirkung verd. Salzsäure unterworfen. Hierbei zeigte sich, daß sie H_2 mit abnehmender Gschw. in der Reihenfolge K, Rb, Cs entw. Bei der Einwirkung auf wäss. Ammoniak, wobei sich Ammoniumamalgam bildet, das rasch zerfällt, sind am wenigsten beständig diejenigen Amalgame, die sich am schnellsten aufblähen, die also NH_4 am schnellsten aus

1) Z. anorg. Chem. 58. 381.

Digitized by Google

der Lsg. verdrängen. Auch hier war die Reihenfolge K, Rb, Cs. Entsprechende Ergebnisse hatte die Einwirkung der drei Amalgame auf NaCl-Lsg. im Gefolge. Elektrometrische Messungen zeigten, daß die Spannungsreihe bei den äquimol. Hg-Auflsgg. der Alkali- und Erdalkalimetalle folgende ist: + Li, K, Rb, Cs, Na, Sr, Ba —.

Zum Schluß bespricht Smith noch die Arbeit von M. v. Wogau über die Diffusion von Metallen in Hg, bei der mit G. Meyer die Einatomigkeit der gelösten Metalle vorausgesetzt war. Indessen hat schon Fr. Haber darauf hingewiesen, daß die Meyerschen Messungen nur zeigen, daß entweder Einatomigkeit oder Quecksilbermetallverbb. von der Form $MeHg_n$ in der Hg-Lsg. vorliegen können. Berechnet man nun aus den v. Wogauschen Versuchen die relative Anzahl Moleküle, die in einer bestimmten Zeit durch den Querschnitt wandern, so sieht man, daß sich in diesem Falle die Metalle, welche mit Hg Verbb. liefern, denjenigen gegenüber, die keine Verbb. bilden, versch. verhalten. Man erhält so zwei Gruppen: Alkalien, Erdalkalien und Thallium, gegenüber aber die einatomig gelösten Metalle Zn, Cd, Sn, Pb. Es stimmen also auch die Ergebnisse der v. Wogauschen Versuche mit den Smithschen gut überein.

Für eine Reihe von Schwermetallsalzen mit wasserstoffhaltigen Anionen gilt die Regel, daß das Salz der stärkeren Säure auch erheblich stärker diss. ist, als das der schwächeren. Ausnahmen von dieser Parallelitätsregel beobachtet man bei einigen Oxysäuren, bei denen sich neben der Carboxylgruppe auch noch die alkoholische Hydroxylgruppe an der Salzbildung beteiligt. Besonders auffällig gestalten sich die Diss-verhältnisse der Cuprisalze der Oxysäuren. Um einen Einblick in das Verhalten der alkoholischen und phenolischen Hydroxylgruppe bei der Salzbildung zu erhalten, haben H. Ley und O. Erler[1] die Cu-Salze versch. Oxyphenylkarbon- und -sulfosäuren untersucht. Es ergab sich dabei, daß die normalen Cuprisalze dieser Säuren im Gegensatz zu den Cuprisalzen der aliphatischen Oxysäuren stark diss. sind, und daß durch Einwirkung von NH_3 auf die normalen Salze Komplexsalze entstehen, in denen das Cu Bestandteil bald des Anions, bald des Kations ist. Hierbei spielt die Stellung des phenolischen Hydroxyls zu der Sulfo- oder Carboxylgruppe eine entscheidende Rolle. Während das Cuprisalz der p-Phenolsulfosäure das Verhalten der Cuprisalze starker Säuren zeigt, besitzt die Lsg. des o-Salzes eine gelbgrüne Farbe, die davon herrührt, daß ein Teil des Salzes in basisches Salz von kaffeebrauner Farbe übergeht:

1) Z. anorg. Chem. **56**. 401.

Digitized by Google

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}OH\\SO_3\end{matrix}\right)_2Cu + H_2O \rightleftarrows C_6H_4<\begin{matrix}O\\SO_3\end{matrix}>Cu + C_6H_4(OH)SO_3H.$$

Ganz Analoges gilt für die o- und p-Sulfonate des o-Kresols und wahrscheinlich auch für die Oxykarbonsäuren. Die an den o-Salzen hervortretende Tendenz des Phenolhydroxyls, sich an der Salzbildung zu beteiligen, äußert sich nur besonders deutlich bei der Einwirkung von NH_3 auf diese Cu-Salze. Aus den Lsgg. des Cu-Salicylats wird zuerst Hydroxyd oder basisches Salz gefällt, das dann mit intensiv grüner Farbe wieder in Lsg. geht. Überführungsversuche zeigten, daß hier das Ammoniumsalz einer Kupfersalicylsäure $Cu(OC_6H_4CO_2NH_4)_2$ vorliegt. Das Kupfersalz der p-Phenolkarbonsäure verhält sich aber anders, indem das Cu bei den Überführungsversuchen kationisch wandert. Ähnliches gilt für die Sulfonsäuren des Phenols und des o-Kresols. Demnach ist die Tendenz zur Bildung der grünen anionischen Komplexe in der o-Reihe sehr groß. Die Erklärung für das versch. Verhalten der Cuprisalze der o- und p-Phenolkarbon- und -sulfonsäuren muß in dem versch. elektrochem. Verhalten des Phenolhydroxyls gesucht werden. In Erweiterung der Ostwaldschen Regel von der gegenseitigen Beeinflussung der Karboxylgruppen bei Dikarbonsäuren muß das Phenolwasserstoffatom bei den p-Verbb. am stärksten sein. Entsprechend ist das Phenolwasserstoffatom der o-Verbb. durch die schwächste Diss-tendenz ausgezeichnet und gleichzeitig durch die Neigung, nach Substitution dieses H-Atoms durch Cu in Ggw. von OH-Ionen besonders stabile anionische Komplexe zu bilden.

Gegen diese Folgerung macht J. Obermiller[1] einige Einwendungen. Aber A. Thiel[2] bestätigt den Leyschen Befund und Schluß.

A. Werner[3] weist darauf hin, daß die inneren Komplexsalze sich durch große Beständigkeit auszeichnen, daß sie je nach der Natur der koordinativ geketteten Gruppen versch. Farbe zeigen und daß sie sich häufig durch Schwerlsl. oder Unlsl. in Wasser auszeichnen. Werner benutzt diese Tatsachen zur Aufstellung einer Theorie der Beizenfarbstoffe und bringt dazu etwas experimentelles Material. Nach den Ergebnissen der Versuche hält er es nicht mehr für zweifelhaft, daß die Eigenschaft chem. Verbb., auf Beizen zu ziehen, von der Eigenschaft derselben, innere Metallkomplexsalze zu bilden, abhängt. Beizenziehende Farbstoffe sind hiernach konstitu-

1) Z. anorg. Chem. **59**. 79.

2) Ib. **59**. 371.

3) Berl. Ber. **41**. 1062, 2383; vgl. dazu auch C. Liebermann, Berl. Ber. **41**. 1436 und L. Tschugaeff, Berl. Ber. **41**. 2245.

Digitized by Google

tionell dadurch charakterisiert, daß sich eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung mit dem Metallatom befähigte Gruppe in solcher Stellung befinden, daß ein inneres Metallkomplexsalz entstehen kann. Da hierbei ein Ringschluß stattfindet und zahlreiche Unterss. gezeigt haben, daß für den Ringschluß bei Koordinationsverbb. dieselben Gesetzmäßigkeiten gelten wie für den Ringschluß bei reinen Valenzverbb., so werden sich hauptsächlich diejenigen Stoffe als beizenziehend erweisen, bei denen die Bildung innerer Komplexsalze zu fünf- oder sechsgliedrigen Ringen führt. Als Beweis hierfür kann fast das gesamte experimentelle Material über die Beizenfarbstoffe dienen.

Brechungsvermögen. — Wenn man die drei bekanntesten Gleichungen für das Refraktionsvermögen, $R^{I} = n - 1$, $R^{II} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ und $R^{III} = n^2 - 1$, nach der Wüllnerschen Mischungsregel auf Mischungen anwendet, so ergibt sich im allgemeinen keine gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung. Pulfrich hat daher in die Wüllnersche Mischungsregel noch eine Konst. α und die Vol-änderung c, die beim Mischen erfolgt, aufgenommen:

$$\frac{n-1}{D} \cdot \frac{1-\alpha \cdot c}{1-c} (p_1 + p_2) = \frac{n_1 - 1}{D_1} p_1 + \frac{n_2 - 1}{D_2} p_2,$$

wo p_1, p_2 und D_1, D_2 die Gewichte und Dichten der Bestandteile sind, D die Dichte des Gemisches ist. In einer Arbeit über eine allgemeine Beziehung zwischen Vol-kontraktion und den drei üblichen Formen des Refraktionsvermögens bei Fl-gemischen behauptet nun V. F. Heß[1], daß zwischen der Vol-kontraktion $\frac{D - D_v}{D}$ und der „Kontraktion des Refraktionsvermögens“ $\frac{R - R_v}{R}$ direkte Proportionalität besteht. Es sind D und R die beobachteten Dichten und Refraktionsvermögen nach einer der drei Formeln, D_v und R_v diejenigen Dichten und Refraktionsvermögen, die man beobachten würde, wenn keine Vol-änderung eingetreten wäre. Es ist also nach Heß $\frac{R - R_v}{R} = q \frac{D - D_v}{D} = q \cdot c$. Der Proportionalitätsfaktor q ist für die versch. Mischungsverhältnisse zweier Fll. praktisch konst., ist stets pos., ändert sich nur wenig, und zwar in stetiger Weise mit der Temp., und hängt auch von der Wellenlänge des bei Bestimmung der Brechungsexponenten verwendeten Lichtes fast gar nicht ab, kann

1) Ann. Phys. (4) **27**. 589.

Digitized by Google

also als charakteristische Konst. eines Gemisches zweier bestimmter Fll. betrachtet werden. Durch Berechnungen an Mischungen verschiedenster Natur (C_2H_5OH-CS_2, C_6H_6-CH_3COOH, H_2O-CH_3COOH, H_2O-C_2H_5OH, Terpentinöl-C_6H_6, H_2O-NH_4Cl, H_2O-$CaCl_2$) zeigt Heß, daß seine Fundamentalbeziehung $\frac{R-R_v}{R} = q \cdot c$ tatsächlich für alle gebräuchlichen Formen des Refraktionsvermögens R erfüllt ist.

Von dem Lichtbrechungsvermögen der einzelnen Stoffe fällt das des He durch seine Kleinheit auf. K. Scheel und R. Schmidt[1] finden $n_{0,760} = 1{,}0000340$ mit einer Unsicherheit von zwei in der letzten Dezimale. Die Dispersion ist sehr gering. K. Hermann[2] arbeitet nach der üblichen Interferenzmethode und erhält für die D-Linie: Luft gleich 1,0002940, H_2 gleich 1,0001384, He (0,578 μ) gleich 1,000034384. W. Burton[3] benutzt das Jaminsche Interferometer und gelangt zu den Werten: Ar gleich $1{,}0002792 + \frac{1{,}6 \cdot 10^{-14}}{\lambda^2}$ und He gleich $1{,}00003478 + \frac{7{,}6 \cdot 10^{-16}}{\lambda^2}$. Ebenfalls mit dem Jaminschen Interferometer haben C. Cuthbertson und E. Parr Metcalfe[4] gearbeitet. Ihre Ergebnisse sind in der Form $n-1$ ausgedrückt. He gleich $0{,}0000347\left(1 + \frac{2{,}4}{\lambda^2 \cdot 10^{11}}\right)$, Hg gleich $0{,}001755\left(1 + \frac{2{,}265}{\lambda^2 \cdot 10^{10}}\right)$, S gleich $0{,}001046\left(1 + \frac{2{,}125}{\lambda^2 \cdot 10^{10}}\right)$, P gleich $0{,}001162\left(1 + \frac{1{,}53}{\lambda^2 \cdot 10^{10}}\right)$. R. Scheel und R. Schmidt[5] stellen diese Ergebnisse schließlich noch einmal zusammen und vergleichen sie mit dem ihrigen.

C. Cuthbertson und M. Cuthbertson[6] haben die Brechung und Dispersion von Krypton und Xenon gemessen. Sie finden beim Kr $n-1 = 0{,}0004189\left(1 + \frac{6{,}97}{\lambda^2 \cdot 10^{11}}\right)$, beim Xe $n-1 = 0{,}0013646\left(1 + \frac{10{,}14}{\lambda^2 \cdot 10^{11}}\right)$. Wenn man die Werte für die Brechungsindizes und für die Dispersionen der Edelgase miteinander vergleicht, so ergibt sich, daß die Konst. b der Cauchyschen Formel eine lineare Funktion des Brechungskoeff. für unendlich lange Wellen ist. In Gemeinschaft mit E. P. Metcalfe hat C. Cuthbertson[7] noch einige andere Brechungs-

1) Phys. Ges. **6**. 207.
2) Ib. **6**. 211.
3) Proc. Lond. R. Soc. **80**. A. 390.
4) Ib. **80**. 911.
5) Physik. Z. **9**. 921.
6) Proc. Lond. R. Soc. A, **81**. 440. 7) Ib. **80**. 406.

Digitized by Google

koefff. bestimmt. Sie finden für NO $n = 1{,}0002939$, für SO_2 $n = 1{,}0006609$, für SO_3 $n = 1000737$. Bei den Versuchen wurde der Druck variiert, wobei die Unabhängigkeit des Brechungskoeff. vom Drucke zutage trat.

Über die Lichtbrechung des Au, Ag, Cu und Pt hat H. L. Barvir[1] einige Versuche gemacht. Die Metalle wurden in sehr dünner, durchsichtiger Schicht aus ihren Salzlsgg. durch Erwärmen mit Nelkenöl niedergeschlagen. Es ergab sich, daß Au, Ag und Pt eine bedeutend größere Lichtbrechung als Luft besitzen. Der Brechungsexponent war sogar größer als der des Kassiaöles mit 1,6015.

Die Brechungsindizes für Alkoholwassergemische hat L. W. Andrews[2] mittels des Zeißschen Immersionrefraktometers bei 25° gemessen.

% H_2O	$n_{25°}$	% H_2O	$n_{25°}$	% H_2O	$n_{25°}$
0	1,35941	11	1,36255	21	1,363313
1	1,35984	12	1,36269	22	1,363302
2	1,36024	13	1,36280	23	1,363286
3	1,36061	14	1,36290	24	1,363265
4	1,36094	15	1,36297	25	1,363239
5	1,36125	16	1,36305	26	1,363208
6	1,36153	17	1,36312	30	1,363038
7	1,36178	18	1,36319		
8	1,36200	19	1,36326		
9	1,36221	20	1,36331		
10	1,36239	20,7	1,363315		

Das Maximum bei 20,7 % H_2O entspricht einer Zusammensetzung $3\,C_2H_5 \cdot OH \cdot 2\,H_2O$.

In größerem Umfange haben A. Doroszewski und S. Dworzanczyk[3] die Äthylalkohol-Wassergemische untersucht, und zwar sowohl mit dem Pulfrichschen Universalrefraktometer, als auch mit dem Zeißschen Eintauchrefraktometer. Die Zahlen beziehen sich auf die *D*-Linie und sind für versch. Tempp. gemessen worden (Tabelle S. 193).

A. Dowschewski und S. Dworzanczyk erweitern ihr Versuchsmaterial in einer zweiten Abhandlung[4], indem sie die Brechungs-

1) Sitzungsber. K. Böhm. Ges. Wiss. **1906**. 2; Neues Jahrb. Mineral. **1908**. 170.
2) J. Am. Chem. Soc. **30**. 353.
3) J. Russ. phys.-chem. Gesell. **40**. 101.
4) J. Russ. Phys.-Chem. Gesell. **40**. 908.

Digitized by Google

% C_2H_5OH	$n_{17,5°}$	$n_{20°}$	$n_{22°}$	$n_{24°}$
0	1,33320	1,33297	1,33278	1,33259
2	443	418	398	378
4	575	549	528	508
6	710	683	662	641
8	849	821	799	777
10	992	962	938	914
12	1,34139	1,34106	1,34079	1,34053
14	288	252	223	194
16	439	400	370	339
18	590	548	518	484
20	739	695	660	624
22	885	836	797	758
24	1,35029	975	932	889
26	168	1,35110	1,35063	1,35016
28	297	234	184	134
30	415	349	295	242
32	523	453	397	341
34	621	548	490	432
36	714	639	579	519
38	800	724	664	603
40	877	799	738	676
42	949	870	807	744
44	1,36021	940	875	810
46	088	1,36004	937	870
48	149	063	994	926
50	204	117	1,36047	977
52	255	166	095	1,36024
54	301	212	140	068
56	344	253	181	108
58	384	293	220	147
60	420	328	255	181
62	453	360	286	211
64	482	389	314	238
66	509	414	338	262
68	532	436	359	281
70	553	455	377	298
72	568	469	390	311
74	579	479	400	320
76	584	485	406	326
78	587	488	409	329
80	588	489	410	330
82	585	488	406	326
84	578	477	397	317
86	565	464	383	302
88	547	445	363	282
90	521	419	337	255
92	484	382	300	219
94	438	336	255	174
96	380	279	198	117
98	308	207	126	045
100	230	129	048	1,35967

exponenten bei anderen Tempp. und bei anderen Lichtstrahlen bestimmen. Sie benutzen außer Na- auch Tl- und Li-Licht. Aus dem umfangreichen Versuchsmaterial sei hier nur eine Tabelle für

Digitized by Google

Wasser-Äthylalkoholmischungen widergegeben. Sie bezieht sich auf Natriumlicht.

% Alkohol	15°	30°	40°	50°	55°	60°
0,0	1,3334	1,3318	1,3306	1,3290	1,3281	1,3272
10,0	402	384	368	349	339	—
20,0	478	450	429	406	393	—
30,0	547	510	481	452	435	—
40,0	595	550	518	484	468	—
50,0	629	578	543	506	488	—
60,0	650	597	560	522	501	—
70,0	664	608	570	528	505	—
80,0	669	611	569	525	502	—
90,0	663	603	561	515	491	—
100,0	633	573	531	487	465	1,3142

Die Vff. bestimmten außerdem die Brechungskoefff. der Gemische von Wasser mit Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl- und Isobutylalkohol bei 15° und 20°.

% Propylalkohol	15°	20°
100,0	1,38729	1,38547
97,95	736	550
95,08	711	522
91,55	644	456
89,45	594	406
77,23	232	052
63,22	1,37719	1,37551
47,13	1,36920	1,36767

% Propylalkohol	15°	20°
37,77	1,36403	1,36269
34,24	192	059
23,24	1,35492	1,35383
21,20	340	237
13,25	1,34608	1,34542
4,33	1,33740	1,33687
1,90	512	476
0,0	345	306

% Isopropyl-alkohol	15°	20°
99,89	1,37927	1,37733
97,49	968	766
95,88	977	779
94,56	988	787
93,56	993	793
92,78	986	786
89,77	978	777
76,20	789	602

% Isopropyl-alkohol	15°	20°
67,31	1,37584	1,37403
49,42	1,36985	1,36829
44,93	796	641
33,23	220	084
25,83	1,35740	1,35613
22,18	436	324
10,78	1,34334	1,34274
2,08	1,33525	1,33482

Digitized by Google

% Butylalkohol	15°	20°	% Isobutylalkohol	15°	20°
100,0	1,40115	1,39983	100,0	1,39770	1,39583
98,58	090	909	98.67	745	557
96,95	047	866	98,04	729	545
3,98	1,33773	1,33721	97,22	711	528
1,73	526	482	6,35	1,34030	1,33979
			1,77	1,33533	487

Die Vff. ziehen aus diesem Versuchsmaterial folgende Schlüsse: Das Maximum des Brechungsexponenten tritt in den wäss. Alkoholgemischen um so schärfer auf, je geringer das Mol-gewicht des betreffenden Alkohols ist. Bei den Isoalkoholen ist es schärfer als bei den normalen Alkoholen. Das Maximum verschiebt sich mit wachsendem Mol-gewicht nach der Seite des reinen Alkohols. Von den versch. Formeln stimmt die Gladstonesche $\frac{n-1}{d}$ am besten. Die Änderung des Brechungskoeff. mit der Temp. läßt sich durch die Gleichung $n_t = \frac{n_o}{1 + k \cdot f}$ wiedergeben, die der Mendelejeffschen Formel der Ausdehnung einer Fl. entspricht.

Im Anschluß an frühere Arbeiten hat Fr. H. Getman in Gemeinschaft mit F. B. Wilson[1] versucht, das Brechungsvermögen zur Bestimmung der Hydratation von gelösten Salzen zu benutzen. Nachdem sich früher gezeigt hatte, daß der Brechungsindex der untersuchten Salzlsgg. eine lineare Funktion der Konz. ist, wird nun das spez. Brechungsvermögen R in der Gladstoneschen Form $\frac{n-1}{d}$ mit der Konz. der Lsg. verglichen. Die Ergebnisse der Messungen werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die wäss. Lsgg. der untersuchten Salze lassen sich in zwei Gruppen einteilen, nämlich in solche, bei denen das aus den Lsgg. berechnete spez. Brechungsvermögen des gelösten Stoffes mit dem spez. Brechungsvermögen übereinstimmt, welches sich aus den Refraktionsäquu. der aufbauenden Elemente berechnen läßt; und in solche, bei denen dies nicht zutrifft. Zu der ersten Gruppe gehören nur kristallwasserfreie Salze: NaCl, $NaNO_3$, KCl, KJ, KBr, KNO_3, $KClO_3$, K_2CrO_4, $ZnCl_2$, CdJ_2, HCl, HNO_3, H_2SO_4, CH_3COOH, n-Buttersäure, CH_3OH, C_2H_5OH, Glyzerin, Rohrzucker. Zur zweiten Gruppe gehören durchweg

1) Am. Chem. J. **40**. 468.

Digitized by Google

Hydrate: $NaJ \cdot 2H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $LiCl \cdot 2H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CdCl_2 \cdot 2H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Diese Einteilung in wasserfreie und wasserhaltige Salze ist aber, wie der Berichterstatter hervorheben muß, ad hoc gemacht, da versch. Salze der ersten Gruppe auch gelegentlich mit Kristallwasser auftreten können. Es sei nur an $NaCl \cdot 2H_2O$ erinnert, an die versch. Hydrate der Salpetersäure usw. Diese neue Stütze der Hydratationstheorie dürfte also wohl nicht einwandsfrei sein.

Die Mol-refraktionen einiger Carbamidoxime hat A. Conduché[1] in Eisessiglsg. bestimmt. Zwischen den Werten dieser Carbamidoxime und der entsprechenden Aldehyde und Ketone ist eine ziemlich konstante Differenz vorhanden.

Substanz	Mol-refr.	Substanz	Mol-refr.	Differenz
Acetoncarbamidoxim . . .	28,90	Aceton	15,85	13,05
Benzalcarbamidoxim . . .	46.13	Benzaldehyd . .	32,00	14,13
Anisalcarbamidoxim . . .	53,87	Anisaldehyd . .	40,64	13,23
Vanillincarbamidoxim . . .	56,89	Vanillin	43,01	13,88
Piperonalcarbamidoxim . .	53,77	Piperonal . . .	40,00	13,77
Furfurolcarbamidoxim . . .	39,56	Furfurol . . .	26,49	13,07

Für den Succindialdehyd, der in einer dünnflüssigen und in einer glasigen Form aufzutreten vermag, hat C. Harries[2] die Brechungsindizes bestimmt. Für den flüssigen monomol. Aldehyd ist die Dichte $d_4^{18} = 1{,}069$ und $n_\alpha^{18} = 1{,}42409$, $n_D^{18} = 1{,}42617$, $n_\gamma^{18} = 1{,}43754$. Daraus ergeben sich die Mol-refraktionen 20,59, 20,62 und 21,11. Die Mol-dispersion $\alpha - \gamma$ ist 0,52. Für die polymerisierte glasige Form des Dialdehyds wurde $n_D^{15} = 1{,}47947$ und $n_D^{\infty} = 1{,}45323$ gefunden.

A. Haller und P. Th. Muller[3] wiederholen ältere Angaben über das Brechungsvermögen einiger Methanderivate.

Zu seinen Regeln[4] über den Einfluß der Konstitution ungesättigter Atomgruppen auf das spektrochem. Verhalten dieser Stoffe macht J. W. Brühl[5] an der Hand neuerer Angaben erläuternde Bemerkungen.

Die Refraktion und Dispersion einer Anzahl von Triazoverbb. hat J. Ch. Philip[6] bei 24,9° gemessen.

---

1) Ann. chim. phys. [8] **13**. 91. 2) Berl. Ber. **41**. 255, 909.
3) Ann. chim. phys. [8] **14**. 125; **15**. 289.
4) Jahrb. Elch. **14**. 164 (1907).
5) Berl. Ber. **41**. 3712.
6) Proc. Chem. Soc. **24**. 114; J. Lond. Chem. Soc. **93**. 918.

Digitized by Google

Substanz	D	n_D	Mol-refr.	Dispersion $H\gamma - H\alpha$
Triazoessigsäureäthylester	1,1191	1,43487	30,07	0,856
α-Triazopropionsäureäthylester . .	1,0583	1,42857	34,80	0,977
β-Triazopropionsäureäthylester . .	1,0798	1,43833	34,79	0,984
Bistriazoessigsäureäthylester . . .	1,2204	1,46400	38,42	1,242
Triazoäthylalkohol	1,1435	1,45778	20,75	0,626
Bistriazoäthan	1,1699	1,47976	27,18	0,942
Benzylazoimid	1,0655	1,53414	38,82	1,701
Triazoameisensäureäthylester . . .	1,1082	1,41623	26,05	0,826
Phenylazoimid	1,0871	1,55880	35,33	—
α-Naphtylazoimid	1,1713	1,65501	52,95	—

Für das Inkrement der Refraktion und Dispersion, die durch die Triazogruppe N_3 verursacht wird, ergibt sich im Mittel der Wert 8,91 bezw. 0,36, also soviel wie für das Bromatom.

Auf die interessanten Arbeiten von Hantzsch[1] und seinen Schülern über die Absorptionsspektra org. Stoffe und ihre Verschiebungen sei hier nur hingewiesen, ebenso wie auf die Fortsetzung der Unterss. von E. Ch. C. Baly und K. Schäfer[2] sowie von Baly und W. Br. Tuck[3], und Baly und E. G. Marsden[4] über die Beziehung zwischen Absorptionsspektra und chem. Konstitution.

Die Absorptionsspektra einiger Derivate des Pyridins und Kollidins hat J. E. Purvis[5] gemessen.

Um zu entscheiden, ob dem Kohlensuboxyd C_3O_2 die Konstitution $C\!\!=\!\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}$ oder $C\!<\!\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}\!>\!O$ zukommt, haben O. Diels und P. Blumberg[6] die Mol-refraktion und die Dispersion dieser Verb. festgestellt. Die Mol-refraktion ergab sich zu 16,6, die Dispersion in drei Versuchen zu 0,736, 0,739 und 0,832, in Übereinstimmung mit den theoretischen Werten für die erste Formel 15,49 und 0,749. Bemerkenswert ist, daß die Mol-refraktion des Kohlensuboxyds den theoretischen Wert etwas überschreitet. Jedoch ist diese Exaltation auf die Häufung der Doppelbindungen zurückzuführen.

A. Michael[7] bezweifelt indessen die Zuverlässigkeit des refraktometrischen Beweises und hält die zweite, von ihm aufgestellte, Konstitutionsformel des C_3O_2 für richtiger.

1) Berl. Ber. **41**. 1156, 1171, 1187, 1195, 1204.
2) Proc. Chem. Soc. **24**. 207; J. Lond Chem. Soc. **93**. 1808.
3) Ib. **24**. 223; ib. **93**. 1902. 4) Ib. **24**. 235; ib. **93**. 2108.
5) Proc. Cambridge Phil. Soc. **14**. 435.
6) Berl. Ber. **41**. 82. 1233. 7) Ib. **41**. 925.

Digitized by Google

Drehungsvermögen. — Um das optische Drehungsvermögen sehr kleiner Substanzmengen noch bestimmen zu können, schlägt J. Donau[1] die Verwendung von Kapillaren vor, die eine lichte Weite von 0,4 bis 0,5 mm, eine Länge von 5 bis 10 cm haben und aus schwarzem Glase angefertigt sind. Diese Röhrchen, die nur 12 bis 17 cmm fassen, werden mittels Schlauchstückchen in ein etwas weiteres Rohr eingesetzt und durch kleine Deckgläschen verschlossen. Donau zeigt die Brauchbarkeit dieser Methode an versch. recht gut stimmenden Beispielen.

Für das mol. Drehungsvermögen D_m eines optisch aktiven Stoffes hatte Ph. A. Guye im Jahre 1890 eine Formel aufgestellt, welche das Produkt der sechs Differenzen der vier Massen c der asymmetrischen Radikale enthiet. D_m sollte eine Funktion dieses Asymmetrieproduktes sein.

$$D_m = f \cdot \frac{(c_1 - c_2)(c_1 - c_3)(c_1 - c_4)(c_2 - c_3)(c_2 - c_4)(c_3 - c_4)}{(c_1 + c_2 + c_3 + c_4)^6} \text{ oder}$$

$$D_m = f'(c_1 - c_2)(c_1 - c_3)(c_1 - c_4)(c_2 - c_3)(c_2 - c_4)(c_3 - c_4).$$

Diese Formeln treffen nun aber nicht zu, weil nur der universelle Proportionalitätsfaktor f als Funktion von Temp. und Wellenlänge anzusehen wäre. Da indessen die versch. Stoffe versch. Tempkoefff. und versch. Rotationsdisperien besitzen, so trifft dies nicht zu, und Guye hat seine Gleichungen später auch fallen lassen. Nun versucht E. Bose[2] aber zu zeigen, daß die Guyeschen Anschauungen einen gesunden Kern enthalten, der möglicherweise der Prüfung zugänglich ist. Nach Bose werden die Formeln erst dann brauchbar werden, wenn man über die Bedeutung von c nichts mehr voraussetzt, sondern auch c als Funktion von Wellenlänge und Temp. betrachtet. Dann hat man zur Prüfung der Formeln eine Substanz zu finden, deren Drehungsvermögen bei gewissen Tempp. und Wellenlängen verschwindet. Dann muß eine der im Asymmetrieprodukt enthaltenen Differenzen gleich Null geworden sein. Dieses Gruppenpaar läßt sich nun erkennen, da die Drehung unter diesen Versuchsbedingungen stets verschwinden muß, auch wenn für eins der beiden andern Radikale ein neues eingeführt wird. Ist also die Drehung der Verb. $CR_1R_2R_3R_4$ für eine bestimmte Temp. und Wellenlänge gleich Null, so muß unter denselben Bedingungen auch die Drehung einer der drei Verbb. $CR_1R_2R_3R_5$, $CR_1R_2R_5R_4$, $CR_1R_5R_3R_4$ gleich

1) W. Mon. **29**. 333.
2) Physik. Z. **9**. 860.

Digitized by Google

Null werden. Trifft dies nicht zu, dann ist die Lehre vom Asymmetrieprodukt sicher falsch und zu verwerfen.

Eine Änderung der Guyeschen Gleichung suchen D. Hardin und S. Sikorsky[1] vorzunehmen. Sie gehen auf die allgemeine Formel Guyes zurück, welche nicht nur das Gewicht g der vier Radikale enthält, sondern auch die Abstände l derselben vom Schwerpunkte des asymmetrischen C-Atoms. Dann ist das Asymmetrieprodukt nach Guye

$$P = \frac{(g_1 l_1 - g_2 l_2)(g_1 l_1 - g_3 l_3)(g_1 l_1 - g_4 l_4)(g_2 l_2 - g_3 l_3)(g_2 l_2 - g_4 l_4)(g_3 l_3 - g_4 l_4) \sin^6 \alpha}{(g_1 + g_2 + g_3 + g_4)^6}$$

Zur Vereinfachung nehmen die Vff. nun an, daß alle Atome im Molekül sich um ihre Verb-achse drehen und daß ihre Abstände nur von ihrer Natur abhängen. Es wird nun wahrscheinlich gemacht, daß die Schwerpunkte der Seitenketten, im besondern bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen, auf den Achsen des asymmetrischen Atoms liegen. Mit diesen Voraussetzungen läßt sich für P eine Gleichung geben, die als einzige Unbekannte nur die Entfernung c zweier C-Atome voneinander enthält. Setzt man $P = \mathrm{tg}\,[\alpha]_D$, so wird, zunächst für die Amylderivate, $c = 4{,}10$. Es ergibt sich weiter, daß für versch. Elemente das „Atomprodukt", nämlich Atomgewicht mal Abstand vom C-Atom, für jede Reihe des periodischen Systems einen konstanten Wert hat. Im Anschluß an diese Betrachtungen stellen die Vff. eine größere Anzahl optisch aktiver Substanzen dar.

Da die Anzahl der Bestandteile einer Fl. sich sehr häufig nicht auf analytischem Wege ermitteln läßt, muß man andere Methoden wie z. B. die kryoskopische, anwenden. N. Andrejew[2] schlägt nun die Unters. optischer Eigenschaften für diesen Zweck vor. Bei Fll. mit anomaler Rotationsdispersion nimmt man seit Biot das Vorhandensein von mindestens zwei entgegengesetzt drehenden Molekülarten an. Um nun ein mathematisches Kriterium für die Bestimmung der Anzahl dieser Molekülarten zu haben, schlägt Andrejew folgendes Verfahren ein, bei dem er von einer additiven Eigenschaft q, z. B. den spez. Rotationen der einzelnen Molekülarten ausgeht. Liegen nun z. B. nur zwei Molekülarten vor, so ist $P \cdot q = \alpha_1 \cdot q_1 + \alpha_2 \cdot q_2$ und $P = \alpha_1 + \alpha_2$, wenn α_1 und α_2 die Gewichtsmengen der beiden Molekülarten und q_1 und q_2 die Masse der betreffenden Eigenschaften sind. Nun hängen q_1 und q_2 nur von der Wellenlänge ab, α_1 und

1) J. chim.-phys. **6**. 179, 584.
2) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 191.

Digitized by Google

α_2 aber von der Temp. Wendet man nun drei Tempp. an, auf welche sich dann die Größen q', q'' und q''' beziehen, so ist

$$q' = \frac{\alpha_1'}{P} \cdot q_1 + \frac{\alpha_2'}{P} q_2; \; P = \alpha_1' + \alpha_2', \text{ usw.}$$

Daraus ergibt sich dann der Quotient $\frac{q''-q'}{q'''-q'} = \delta$ als unabhängig von der Wellenlänge. Trifft diese Konstanz also zu, so liegen wirklich nur zwei Molekülarten vor. Eine Berechnung an Weinsäure, Dimethyl-, Diäthyl- und Dipropyltartrat zeigte auch wirklich, daß das Verhältnis δ genügend konstant war. Andrejew verallgemeinert sein Ergebnis dahin, daß der Stoff aus n-Molekülarten besteht, wenn in der Reihe der Determinanten δ_1, δ_2, δ_3 usw. die erste verschwindende Determinante δ_n ist. Dabei ist vorausgesetzt, daß die optischen Konstt. q nicht gleich Null sind.

Die Änderung des Rotationsvermögens mit sinkenden Tempp. haben J. Dewar und H. O. Jones[1] an alkoholischen Lsgg. von l-Nikotin und von bitterem Orangenöl, das hauptsächlich aus d-Limonen besteht, untersucht. Die Abhängigkeit der Drehung von der Temp. läßt sich durch eine Gerade wiedergeben. Eine Lsg. von 21,2 l-Nikotin in 100 ccm Alkohol besitzt bei 20 die Dichte 0,871 und die spez. Drehung $\alpha_D^{20} = -30^0$. Ferner ist $\alpha_D^{-50} = -28{,}7^0$, $\alpha_D^{-70} = -27{,}3^0$, $\alpha_D^{-90} = -25{,}3^0$ und $\alpha_D^{-120} = -22{,}0^0$. Für eine Lsg. von 20 g Orangenöl in 100 ccm Alkohol ist die Dichte bei 15° gleich 0,816. Ferner ist $\alpha_D^{8} = 18{,}5^0$, $\alpha_D^{-35} = 20{,}5^0$, $\alpha_D^{-65} = 22{,}3^0$, $\alpha_D^{-85} = 24{,}5^0$ und $\alpha_D^{-95} = 25{,}5^0$. Durch Extrapolation erhält man für die Nikotinlsg. $\alpha_D^{-273} = -5{,}4$, für die Limonenlsg. $\alpha_D^{-273} = 156^0$.

Das Drehungsvermögen des Laktons der Saccharinsäure, des sogenannten Saccharins $C_6H_{10}O_5$, haben E. Rimbach und E. Heiten[2] in versch. Lsg-mitteln untersucht. Die Umwandlung des Laktons in die Saccharinsäure erfolgt so langsam, daß sie hier bei der Bestimmung des Drehungsvermögens nicht weiter in Betracht kommt. Aus dem umfangreichen Zahlenmaterial sei hier nur eine Tabelle auf S. 201 wiedergegeben.

Auch für die K-, Na- und Rb-Salze der Saccharinsäure wurden die Drehungen bei versch. Tempp., Konzz. und Wellenlängen gemessen.

Das Vorhandensein eines asymmetrischen C-Atoms in einer Verb. bedingt noch keine optische Aktivität. Dazu ist nach einer

1) Proc. Roy. Soc. A. **80**. 229.
2) Lieb. Ann. **359**. 317.

Digitized by Google

p	Lsg-mittel	[α] bei 20°				
		$\lambda = 665{,}5$	589,3	533.0	488,5	448,2
1,47	Wasser	74,86	93,82	123,63	148,36	180,87
16,06	„	70,89	93,13	119,22	144,84	175,00
3,05	CH_3OH	74,88	98,28	125,75	148,54	188,01
11,05	„	73.41	96,43	123,27	145,08	183,01
1,55	C_2H_5OH	75,15	96.97	125,26	150,72	183,85
4,00	„	72,02	95,93	121,93	148,24	182,35
1,55	CH_3COCH_3	82,06	106,31	135,82	163,31	202,11
1,92	„	80,49	104,28	132,82	160,66	199,76
1,33	CH_3COOH	80,31	101,18	133,38	157,08	194,94
1,66	„	74,47	98,78	126,63	150,66	185,71

älteren Annahme noch eine gewisse mol. Größe erforderlich, deren Wert W. J. Pope und J. Read[1] zu bestimmen suchen. Versuche, die Chlorsulfoessigsäure und die Chlorbrommethansulfosäure in aktive Komponenten zu spalten, schlugen indessen fehl.

Mit den Beziehungen zwischen der Konstitution und dem Rotationsvermögen haben sich mehrere Forscher beschäftigt, ohne daß sich jedoch irgendwelche erhebliche Ergebnisse gezeigt hätten. H. O. Jones und J. R. Hill[2] haben in Fortsetzung einer früheren Unters. Bromphenylammoniumderivate dargestellt, indem versch. Radikale an das N-Atom angelagert wurden. Das Maximum der Drehung liegt, ebenso wie früher bei den entsprechenden Phenylderivaten, deren Drehung meistens kleiner ist, bei den Propylderivaten.

Ebenfalls mit optisch aktiven N-Verbb, die hier aber das n-Butylradikal enthalten, hat sich R. W. Everatt[3] beschäftigt und eine größere Anzahl derartiger Verbb. dargestellt. Eine Beziehung zwischen der Drehung und dem Guyeschen Asymmetrieprodukt konnte nicht gefunden werden. Im Gegenteil ziehen R. W. Everatt und H. O. Jones[4] in einer folgenden Unters. über das Drehungsvermögen der Salze des p-Tolylbenzylmethylallylammoniumhydroxyds den Schluß, daß die Konstitution der Radikale einen viel größeren Einfluß auf das Drehungsvermögen als die Masse dieser Radikale hat.

Walden hatte früher einmal den Satz aufgestellt, daß die Abnahme des Sättigungsgrades einer optisch aktiven Verb. eine Zunahme des Drehungsvermögens zur Folge hat. Wie Th. P. Hilditsch[5] nun

1) Proc. Chem. Soc. Lond. **24**. 99; J. Chem. Soc. Lond. **93**. 794.
2) Ib. **24**. 28; ib. **93**. 295.
3) Ib. **24**. 124; ib. **93**. 1225.
4) Ib. **24**. 212; ib. **93**. 1789.
5) Ib. **23**. 287; ib. **93**. 1.

Digitized by Google

zeigt, trifft dieser Satz nicht allgemein zu. Aus der Unters. der Bornyl- und Menthylester der β-Phenylpropiolsäure, der Zimtsäure und der Phenylpropiolsäure ergibt sich vielmehr, daß der Waldensche Satz nur für den Ersatz einer einfachen durch eine doppelte Bindung zutrifft, nicht aber mehr für den Ersatz einer Äthylen- durch eine Acetylenbindung. In einer zweiten Abhandlung[1] zeigt derselbe Vf. dann, daß das Rotationsvermögen nicht nur vom Sättigungszustand beeinflußt wird, sondern auch von der Konstitution abhängt. Die Abhandlung enthält eine sehr große Anzahl von Messungen. In einer dritten Abhandlung[2] wird dies Ergebnis bestätigt und noch erweitert. In einer vierten Arbeit[3] endlich zeigt er, daß ein zwei- und ein vierwertiges S-Atom auf die Drehung einen größeren Einfluß ausübt, als ein sechswertiges.

Zu der Polemik zwischen P. Walden[4] und T. S. Patterson[5] über das optische Drehungsvermögen in Lsgg. ist noch eine ausführliche Darlegung von T. S. Patterson[6] erschienen.

Mit dem Einfluß des Lsg-mittels auf das Drehungsvermögen haben sich T. S. Patterson und D. Thomson[7] beschäftigt. Sie bestimmten die Drehung der Lsgg. des Weinsäurediäthylesters in CH_2Cl_2, CCl_4, $C_2H_4Cl_2$, $C_2H_3Cl_3$, $C_2H_2Cl_4$, $CHBr_3$, C_2H_5Br, $C_2H_4Br_2$, $C_2H_2Br_4$, CH_3J und C_2H_5J und fanden, daß das mol. Drehungsvermögen sich sehr häufig umgekehrt wie das mol. Lsg-vol. verhält. Indessen treten sehr viele Ausnahmen und Unregelmäßigkeiten auf. In Gemeinschaft mit D. P. Mc Donald untersucht Patterson[8] dann aromatische Lsg-mittel, wobei sich für den untersuchten Weinsäurediäthylester dieselbe Beziehung wie bei den aliphatischen Lsg-mitteln ergab. In einer dritten Abhandlung[9], in welcher aromatische Nitroverbb. als Lsg-mittel benutzt wurden, konnte Patterson diesen Zusammenhang aber nicht mehr bestätigen, weshalb er ihn aufgibt.

Über das Drehungsvermögen farbiger Lsgg., im besonderen über die Rotationsdispersion komplexer Kupferverbb., hat H. Großmann im Anschluß an eine frühere Unters. gemeinschaftlich mit A. Löb[10]

---

1) Proc. Chem. Soc. Lond. **24**. 61; J. Chem. Soc. Lond. **93**. 700.
2) J. Chem. Soc. Lond. **93**. 1388.
3) Ib. **93**. 1618.
4) Berl. Ber. **40**. 2463 (1907).
5) Ib. **40**. 1249 (1907).
6) Ib. **41**. 113.
7) Proc. Chem. Soc. Lond. **23**. 263; J. Chem. Soc. Lond. **93**. 355.
8) Ib. **24**. 98; ib. **93**. 876.
9) Ib. **24**. 216; ib. **93**. 1836.
10) Z. Ver. Deutsch. Zuckerind. **1908**. 994.

Digitized by Google

gearbeitet. Wenn man äqu. Mengen von $CuSO_4$ und Weinsäure mit steigenden Mengen NaOH versetzt, so wächst zunächst die Drehung sehr stark an. Wenn das Verhältnis Weinsäure : $CuSO_4$: NaOH = 1 : 1 : 2 erreicht ist, so ist auch ein Drehungsmaximum erreicht. Bei weiterem NaOH-Zusatz erfolgt Drehungsabnahme und -umkehrung bis zu einem Minimum bei 3,5 bis 4 Mol. NaOH, worauf ein zweites Maximum erreicht wird. Im roten Lichte tritt das erste Maximum nicht auf. Großmann führt die beiden Maxima auf das Auftreten von komplexen Verbb. zurück: in saurer Lsg., dem ersten Maximum entsprechend, NaOOC·CHOH·CHOH·COOCuOH; in alkalischer Lsg. NaOOC·CHOCuOCH·COONa. Diese Komplexe sind durch anomale Rotationsdispersien ausgezeichnet. Ebenso wie Weinsäure vermag auch die Äpfelsäure in saurer Lsg. ein durch starke Linksdrehung ausgezeichnetes Komplexsalz, wahrscheinlich NaOOC·CH_2·CHOH·COOCuOH, zu bilden. Die Rotationsdispersion ist anomal. Auch Rohrzucker und Mannit verhalten sich analog und vermögen in alkalischer Lsg. 2 bzw. 1 Atom Cu zu binden.

In seiner ersten Arbeit zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung hatte E. Fischer[1] gezeigt, daß bei der Umwandlung von aktiven Aminosäuren in die entsprechenden aktiven Bromfettsäuren durch die Wirkung von Nitrosylbromid höchstwahrscheinlich eine Umkehrung der Konfiguration stattfindet, daß diese aber ausbleibt, wenn an Stelle der Aminosäure ihr Ester verwendet wird. Die Beobachtungen erstreckten sich auf d-Alanin-, l-Leucin-, l-Phenylalanin- und l-Asparaginsäure. In einer zweiten Arbeit[2] zeigt nun E. Fischer gemeinschaftlich mit H. Scheibler, daß sich nicht alle α-Aminosäuren so verhalten, sondern daß das Valin (α-Aminovaleriansäure) sich etwas anders verhält. Zwar geht hier die Umwandlung der aktiven Aminosäure in aktive Bromvaleriansäure gut vonstatten, aber diese Bromverb. liefert bei der Behandlung mit NH_3 nicht den optischen Antipoden, sondern das gleiche Valin, welches als Ausgangsmaterial gedient hat. Will man nicht die wahrscheinliche Annahme machen, daß hier zweimal eine Waldensche Umkehrung stattgefunden hat, so muß man schließen, daß die Bildung der Bromvaleriansäure aus dem Valin ohne Änderung der Konfiguration verläuft. Diese Ausnahmestellung des Valins scheint durch die Wirkung der Isopropylgruppe bedingt zu sein.

Ein recht schwieriger Punkt nicht nur in der Stereochemie sondern in der Naturwissenschaft überhaupt ist die Frage nach der

1) Berl. Ber. **40**. 489 (1907).
2) Ib. **41**. 889, 2892.

Digitized by Google

ersten Entstehung eines optisch aktiven Stoffes, nach der primären totalen asymmetrischen Synthese. Die Darst. eines optisch aktiven Stoffes kann nach meiner Auffassung so lange nicht als primär, total und synthetisch betrachtet werden, als ein anderer optisch aktiver Stoff dabei in Wirkung tritt, sei es als Lsg-mittel, als esterifizierendes Agens, sei es zur analytischen Spaltung irgendwelcher inaktiver Gemische oder Racemate.[1] Einen kleinen Beitrag hierzu bringen nun Fr. Henle und H. Haakh.[2] Sie schlagen vor, solche Rkk. im asymmetrischen Kraftfelde, z. B. im zirkularpolarisierten Lichte, vorzunehmen, die durch das Licht überhaupt erst ausgelöst werden, wie die Abspaltung von CO_2 aus gewissen Carbonsäuren. Die ohne Erfolg ausgeführten Versuche bestanden darin, daß sie aus Methyl-Äthyl-Cyanessigsäure und analogen Verbb. CO_2 durch Licht abspalteten, welches in der schon von Jul. Meyer benutzten Anordnung asymmetrisch gemacht worden war. Die Frage nach der Entstehung der ersten asymmetrischen, optisch aktiven Verb. muß also noch immer als offen betrachtet werden.

Einen recht interessanten Beitrag zu dieser Frage liefert J. Ostromisslensky[3] mit einer Unters. aus dem Gebiete der Spiegelbildisomerie. Im Anschluß an ältere Arbeiten von Gernez u. a. zeigt er, daß man übersättigte inaktive Lsgg. von d-l-Konglomeraten durch geeignetes Impfen dazu bringen kann, daß nur der eine Antipode auskristallisiert. Dabei kann der Impfkristall aus dem gewünschten optisch aktiven Stoffe bestehen oder aus einer anderen Verb., die nicht einmal ein asymmetrisches C-Atom zu enthalten braucht und nur mit der gewünschten aktiven Verb. isomorph sein muß. So scheiden die übersättigten Lsgg. des d-l-Asparagin nach dem Impfen mit vereinzelten Glykokollkristallen nur die eine Antipode aus. Auf Grund seiner Versuche glaubt Ostrominlensky das Auftreten der ursprünglichen optischen Aktivität auf diesem Wege erklären zu können. Dazu ist nur das Vorhandensein einer inaktiven übersättigten Lsg. zweier Antipoden und ein anorg. Impfkristall erforderlich, der mit dem einen Antipoden isomorph ist. Dann ist aber wohl die ganze Frage nur einen Schritt zurückgeschoben und lautet nun: Scheiden sich beim Auskristallisieren gewisser anorg. Verbb. die enantiomorphen Formen in gleichen Mengen aus oder nicht? Eine zweifelsfreie Beantwortung dieser Frage ist noch nicht erfolgt.

---

1) Vgl. Julius Meyer, Schles. Ges. f. vaterl. Kultur, 10. Dezember 1903; W. Marckwald, Berl. Ber. **37**. 350 (1904); A. Byk, Z. physik. Chem. **49**. 649 (1904).

2) Berl. Ber. **41**. 4261.

3) Ib. **41**. 3035.

Digitized by Google

Magnetismus. — Über die Magnetisierbarkeit der Legierungen ferromagnetischer Metalle berichtet G. Tammann.[1] Auf Grund seines umfangreichen Beobachtungsmateriales gibt er als ausnahmslose Regel, daß Mischkristalle eines ferromagnetischen Lsg-mittels magnetisierbar, die eines nicht ferromagnetischen Lsg-mittels aber, auch wenn in ihnen ferromagnetische Metalle gelöst sind, unmagnetisierbar sind. Ferner wird bei der Bildung einer chem. Verb. die hohe Magnetisierbarkeit der ferromagnetischen Elemente sehr erheblich verkleinert, in der Regel praktisch vernichtet. Die drei ferromagnetischen Metalle Fe, Co und Ni verlieren ihre Magnetisierbarkeit beim Überschreiten gewisser Tempp., was wohl an die Umwandlung der magnetisierbaren in eine heteromorphe, nicht magnetisierbare Kristallart geknüpft ist. In der Regel wird durch Lsg. eines fremden Stoffes in dem Kristall der ferromagnetischen Metalle ihre Umwandlungstemp. erniedrigt nach Gesetzen, die denjenigen für die Gefrierpunktserniedrigung analog sind. Etwas ganz Entsprechendes scheint nun auch für die Abhängigkeit der Temp. des Verlustes der Magnetisierbarkeit von der Konz. des aufgelösten Stoffes zu gelten, wie Tammann an einigen Beispielen zeigen kann.

Nachdem aus dem Mangan mit einigen nichtmetallischen Elementen, wie B, Sb, P, S, Te, ferromagnetische Legierungen dargestellt worden sind, haben E. Wedekind und Th. Veit[2] auch in den Nitriden des Mangans Mn_3N_2 und Mn_5N_2, durch Einwirkung von NH_3 auf gepulvertes Mn bei Rotglut erhalten, und Mn_7N_2, durch Einwirkung von NH_3 auf gepulvertes Mn bei Weißglut erhalten, ferromagnetische Verbb., allerdings von sehr schwachem Charakter, erkannt.

Wie Fr. Heusler gefunden hatte, vermögen sich unmagnetische, oder auch schwache para- (oder dia-) magnetische Elemente zu ferromagnetischen Legierungen zu vereinigen. E. Wedekind[3] greift diese Entdeckung auf und untersucht die ferromagnetischen Legierungen des Mn mit B, Sb und P. Das pulverförmige MnB ist etwa $^1/_2$ mal so stark magnetisch als pulverförmiges Fe. Beim kompakten Stoffe ist das Verhältnis ungünstiger. MnSb ist ungefähr doppelt so stark magnetisch als Fe, und auch das Mn_3P_2 und Mn_2P_2 ist stark ferromagnetisch.

1) Z. physik. Chem. **65**. 73.
2) Berl. Ber. **41**. 3769.
3) Ib. **40**. 1259.

Digitized by Google

IV. Reaktionsgeschwindigkeit und Katalyse.

Allgemeines. — Der Zuwachs an experimentellem Material auf dem Gebiete der chem. Kinetik ist auch in diesem Berichtsjahre ein recht beträchtlicher gewesen. Die theoretischen Anschauungen hingegen haben keine bemerkenswerten Fortschritte gemacht.

In einen prinzipiellen Gegensatz zu den üblichen Anschauungen in der Kinetik stellt sich J. J. van Laar[1] dadurch, daß er die Rk-gschw. eines Vorganges nicht wie üblich als das Ergebnis zweier entgegengesetzt wirkender Teilgschww. auffaßt, eine Auffassung, die doch durch die Unterss. an umkehrbaren Rkk. wohlbegründet erscheint. Nach van Laar gibt es einen chem. Umsatz nur in einer Richtung und daher auch nur eine totale Rk-gschw., deren Wert von dem Unterschied der thermodynamischen Potentiale μ_1 und μ_2 der verschwindenden und der entstehenden Stoffe, sowie von der Konz. c_1 der verschwindenden Stoffe oder einer Potenz derselben abhängt. Es ist die Rk-gschw. $s = \frac{dx}{dt} = h(\mu_1 - \mu_2) \cdot c_1^{\nu}$, wo h eine temperaturabhängige Konst. ist, die aber auch von der inneren Reibung des Lsg-mittels abhängt.

Wenn μ_1' und μ_2' die Potentiale im Gleichgewichtszustande sind, so ist $\mu_1 = \mu_1' + RT \cdot \ln c_1^{\nu}$ und entsprechend ist $\mu_2 = \mu_2' + RT \ln c_2^{\nu}$, so daß sich ergibt $s = \frac{dx}{dt} = h \cdot RT \left[\lg K + \ln \frac{c_1^{\nu}}{c_2^{\nu}} \right] \cdot c_1^{\nu}$. Nach dieser Gleichung ist die Rk-gschw. zurzeit $t = 0$, also die Anfangsgschw., unendlich groß, während die bisher als richtig angenommenen kinetischen Gleichungen für den Anfangswert stets endliche Werte lieferten, was mit der Erfahrung ja auch vollständig übereinstimmte. Für diese unendlich große Anfangsgschw. sucht van Laar eine kinetische Erklärung zu geben, indem er annimmt, daß zurzeit $t = 0$ der hemmende Einfluß der Rk-produkte auf die Anzahl der Zusammenstöße der reagierenden Molekeln wegfällt. Mit dieser Erklärung nähert er sich aber wohl wieder bedenklich der alten, von ihm zuerst verworfenen, kinetischen Auffassung. Es wird weiterhin der Temp-einfluß untersucht und gefunden, daß der Temp-koeff. auch neg. sein kann, wie denn Trautz und Volkmann ein Maximum des Temp-koeff. gefunden zu haben glauben.

Aus einer Kritik von M. Bodenstein[2] über diese Arbeit sei folgender Satz erwähnt, der den Inhalt genügend beleuchtet: „Die

1) Chem. Weekblad **5**. 698, 747.
2) Z. f. Elektroch. **16**. 390 (1909).

Digitized by Google

unzähligen Einwände, die gegen die einzelnen Ausführungen des Vf. vorzubringen wären, kann man zusammenfassen in den, der die gesamte Darlegung trifft: Die Resultate stimmen nicht zur Erfahrung".

Wenn bei einem Vorgange mehrere Produkte entstehen können, die sich durch ihre Beständigkeit, durch ihren Gehalt an freier Energie voneinander unterscheiden, so tritt nach Frankenheim-Ostwald zuerst meistens die unbeständigste Form auf. A. Skrabal[1] bringt nun das Entstehen dieser Formen versch. Beständigkeit mit ihrer Entstehungsgschw. in Zusammenhang. Bei Vorgängen, die zu mehreren, ungleich beständigen Rk-produkten führen können, läßt sich beobachten, daß bei hinreichend kleiner Gschw. die beständigsten oder definitiven Endprodukte entstehen. Bei raschem Verlauf des Vorganges hingegen werden weniger beständige oder provisorische Rk-produkte zunächst erreicht, und von da ab verläuft der Vorgang der Bildung der definitiven Endprodukte nur mehr sehr gehemmt. Skrabal sucht diese „Rk-stufenregel" an dem Vorgange der Rk. von Chromsäure zu Chromisalz zu beweisen, das in einer beständigen, violetten und einer unbeständigen, grünen Form auftritt. Bei der Reduktion des Chromates durch arsenige Säure, die merklich träge erfolgt, entsteht die beständige violette Chromiform, während bei der schnellen Reduktion durch Sulfit die unbeständige grüne Chromiform auftritt, die sich dann sehr langsam in das beständige violette Salz umwandelt. Es ergibt sich allgemein, daß die mit einer geringeren Abnahme der freien Energie verbundenen Vorgänge eine große Anfangsgschw. besitzen, während einer großen Abnahme der freien Energie eine geringe Anfangsgschw. entspricht. Es sind demnach die chem. Vorgänge, welche zu mehreren, ungleich beständigen Rk-produkten führen können, mit einer automatisch wirkenden Gschw-regulierung ausgestattet. Auf eine Periode zu großer Gschw. (Chromat⟶Chromisalz grün) folgt eine Periode zu kleiner Gschw. (Chromisalz grün⟶Chromisalz violett) und umgekehrt. Die tatsächlich zu beobachtende Gschw. oszilliert in solchen Fällen um eine mittlere ideale Gschw. Die Selbstregulierung der Gschw der chem. Vorgänge ist eine notwendige Folge der oben ausgeführten Gesetzmäßigkeit, wonach zwischen der Gschw. einer Rk. und der Stabilität der Rk-produkte ein ursächlicher Zusammenhang besteht.

van't Hoff hat darauf hingewiesen, daß der „Temp-koeff." der chem. Rk-gschw. $\frac{k_{t+10}}{k_t}$ häufig zwischen 2 und 3 liegt. Eine

1) Z. f. Elektroch. **14**. 529.

Digitized by Google

Unabhängigkeit von der Temp. ist aber nicht vorhanden und M. Trautz und K. Th. Volkmann[1] untersuchen daher den Temp-koeff. der chem. Rk-gschw. in seiner Abhängigkeit von der Temp. Nach einer Literaturzusammenstellung über dieses Gebiet werden die Temp-koefff. der Rk-gschw. der Verseifung von acht Estern mit Alkali bzw. Baryt zwischen 0° und 60° bestimmt. Es ergab sich übereinstimmend ein Maximum in der Gegend von 10° bis 20°. Unterhalb stiegen sie, oberhalb fielen sie. Bei 60° sind sie zum Teil schon recht klein (ca. 1,4). Demnach gilt die sogenannte R. G. T.-Regel nicht allgemein. Ferner ist der Größenunterschied gegenüber den photochem. Temp-koefff. nicht immer so beträchtlich, als man bisher angenommen hat. Die Vff. finden ferner, daß das Massenwirkungsgesetz bei der Esterverseifung nur bei $^1/_{75}$ norm. gilt, nicht aber bis $^1/_{10}$ norm., wie man bisher angenommen hat. Um das Maximum in der Temp-kurve der Temp-koefff. zu erklären, suchen die Vff. die Gschw-konst. durch einen Faktor zu korrigieren, der ebenfalls zwischen 10° und 20° eine Abnormität aufweist, und das ist $\frac{d\varrho}{dT}$, der Temp-koeff. der inneren Reibung des Wassers. Es ergibt sich so die empirische Formel $\frac{k_{t+10}}{k_t} = \frac{\left(p_1 \cdot p_2 \cdot \sqrt{\frac{d\varrho}{dT}}\right) T + 10}{\left(p_1 \cdot p_2 \cdot \sqrt{\frac{d\varrho}{dT}}\right) T} \cdot a''$, wo a'' eine Konst., p_1 und p_2 die Dampfdrucke von Ester und Wasser bei den entsprechenden Tempp. sind. Für Methylacetat ist $a = 0{,}797$. Die Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung ist mäßig; aber ein Maximum zwischen 10° und 20° zeigen auch die nach dieser Formel berechneten Zahlen sehr deutlich.

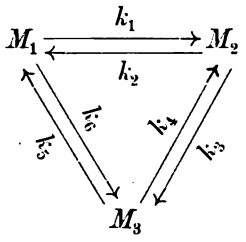
Die Grundlagen der Trautz-Volkmannschen Folgerungen sind nicht ganz einwandsfrei. Sie erwähnen selbst, daß das Massenwirkungsgesetz bei ihren Versuchen nur bei sehr verd. Lsgg. ohne Korrektion zutraf, daß k also nur in den verdünntesten Lsgg. wirklich konstant war und bei höheren Konzz. bedenkliche Schwankungen aufwies. Obwohl also die Konst. k noch durch andere Faktoren entstellt ist, benutzen die Vff. diese k-Werte zu ihren Folgerungen, die deshalb auch mit großer Vorsicht zu betrachten sind.

Mit der interessanten Frage nach der Kinetik der periodischen chem. Rkk. hat sich J. Hirniak[2] theoretisch beschäftigt und zwar an

1) Z. physik. Chem. **64**. 53.
2) Zbirnyk mat.-pryr.-lik. Sekcyji **12** (1908), Lemberg.

Digitized by Google

der Hand des Beispiels einer monomol. gegenseitigen Umwandlung dreier Isomeren:



Die Abhandlung ist rein mathematischen Inhalts.

Ph. A. Guye[1] stellt einige reaktionskinetische Betrachtungen über den Zerfall der radioaktiven Stoffe an. Die radioaktiven Umwandlungen folgen den Gesetzen der monomol. Rkk. Sind mehrere radioaktive Stoffe vorhanden, so verlaufen die Umsetzungen unabhängig voneinander. Von der Temp. ist die Umwandlungsgschw. unabhängig, so daß also auch die chem. Kraft und der chem. Wid. der Rk. von der Temp. unabhängig sind.

Um den Einfluß des Magnetfeldes auf chem. Rkk. kennen zu lernen, hatte E. L. Nichols[2] Säuren auf Eisen wirken lassen und gefunden, daß die Rk-gschw. und die Wärmetönung im Magnetfelde bedeutend wächst. Eine genauere Unters. mit größeren Vorsichtsmaßregeln von G. Berndt[3] liefert aber andere Ergebnisse. Die Unterschiede, welche Nichols gefunden hatte, sind durch Berücksichtigung von Fehlerquellen zu erklären. Unter Berücksichtigung dieser ergibt sich innerhalb und außerhalb des Magnetfeldes dieselbe Wärmetönung bis auf 1 %. Der Charakter der Rk. wird dadurch beeinflußt, daß im Magnetfelde die Eisenteilchen regelmäßig angeordnet werden, sonst aber unregelmäßig umherwirbeln. Im Magnetfelde verläuft die Rk. daher ruhiger, vielleicht auch deshalb, weil sich die Eisenchlorürlsg. um das Fe konz. und es so vor dem Säureangriff teilweise schützt.

J. Rosenthal[4] hat sich mit der Zerlegung hochkomplizierter chem. Verbb. im schwankenden magnetischen Kraftfeld beschäftigt. Enzyme können hydrolytische Spaltung gewisser hochkomplizierter chem. Verbb. hervorrufen, und zwar sind das nur solche Verbb., die die Fähigkeit haben, die Polarisationsebenen des Lichtes zu drehen;

1) J. chim.-phys. **6**. 294.
2) Sill. Journ. **31** 272 (1886).
3) Physik. Z. **9**. 512.
4) Ber. Preuß. Akad. Wiss. **1908**, 21; Ref. von H. Danneel.

Digitized by Google

ferner wirkt ein bestimmtes Enzym nur auf einen bestimmten Stoff oder eine bestimmte Stoffgruppe hydrolysierend. Der Vf. leitet aus Betrachtungen auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie die Hypothese ab, daß ebenso wie Enzyme auch Ätherschwingungen, wie sie durch ein schwankendes oder wechselndes elektromagnetisches Kraftfeld entstehen, eine ähnliche Wirkung auf Proteine, Glukoside, Saccharosen u. dgl. haben. Diese zunächst kühn erscheinende Hypothese bestätigte sich vollkommen. Der Vf. brachte den in Wasser gelösten oder aufgeschwemmten Stoff in das Innere eines Solenoids, durch dessen Windungen er Wechselströme oder unterbrochene Ströme schickte. Meist tritt Erwärmung der Lsg. ein, bei einer für jeden Stoff eigentümlichen Wechselzahl dagegen bleibt die Erwärmung aus, und die Energieabsorption wird durch eine hydrolytische Spaltung kompensiert. Für Stärkekleister liegt die wirksame Wechselzahl zwischen 440 und 480 Schwingungen pro Sekunde. Der Verlauf der Rk. ist qualitativ genau derselbe wie bei einer durch Enzyme bewirkten Spaltung, was der Vf. durch Farbrkk. des näheren nachweist. Man gelangt nach einigen Durchgangsstationen zu Maltose und schließlich zur Glykose, die aber noch einige andere nicht reduzierende, aber rechtsdrehende Stoffe zu enthalten scheint. Proteine zerfallen bei einer Wechselzahl zwischen 320—360 pro sec in Albumosen und Peptone, Glukoside und Disaccharosen erfordern höhere Wechselzahlen.

Gasreaktionen. — Wichtige Betrachtungen über den Rk-verlauf in strömenden Gasen haben Max Bodenstein und Karl Wolgast[1] angestellt. Man hat in solchen Fällen die Annahme gemacht, daß die Konz. der reagierenden Stoffe auch hier nur in dem Maße abnähme, wie sie durch den chem. Vorgang verbraucht werden, daß also an der Stelle, wo die Gase in den Rk-raum eintreten, die ihrer ursprünglichen Zus. entsprechende Anfangskonz. a herrsche, daß diese dann stetig sinke in dem Maße, als die Gase nach der Austrittsstelle vorrücken und sich dabei umsetzen, und daß sie erst an der Austrittsstelle den Wert $a - x$ erreiche. Indessen setzt diese gleichmäßige Abnahme von a bis $a - x$ voraus, daß die Gase sich ohne Mischung, gleichsam gelatiniert, durch den erhitzten Raum hindurchschieben, eine Voraussetzung, die nur bei langen kapillaren Rk-räumen und bei erheblicher Strömungsgeschw. erfüllt ist, bei den meistens benutzten birnenförmigen Rk-gefäßen aber nicht. Nimmt man als untern Grenzfall an, daß das mit der Konz. a eintretende Gasgemisch sich

1) Z. physik. Chem. **61**. 422.

Digitized by Google

mit den Rk-produkten sofort vollständig mischt, so herrscht überall im Rk-raum dieselbe Konz., die dann natürlich als Konz. $a-x$ des austretenden Gases erscheint. Reagiert unter diesen Versuchsbedingungen nur ein Stoff, so wird die absolute Menge des gebildeten Produktes X proportional der Dauer T des Versuches, dem Vol. v des erhitzten Gefäßes und der Konz. des Ausgangsstoffes sein. Diese wiederum ist gegeben durch dessen absolute Menge $A-X$, dividiert durch das Vol. V, das diese bei den Bedingungen des Drucks und der Temp. des Versuchsgefäßes einnahm. Es ist also $X=k\cdot T\cdot v\cdot\frac{A-X}{V}$. Bei einer bimol. Umsetzung ergibt sich in entsprechender Weise $X=k\cdot T\cdot v\cdot\frac{A-X}{V}\cdot\frac{B-X}{V}$. Diese Gleichungen, die von den in solchen Fällen bisher benutzten stark abweichen, werden an der Bildung des HJ aus Joddampf und stark überschüssigem H_2 geprüft, wo also die Gegenrk. vernachlässigt werden kann, und bilden eine recht gute Bestätigung der gemachten Annahmen, während die übliche bimol. Rk-gleichung hier völlig versagt. Es ist also augenscheinlich, daß für die allmähliche Vereinigung der beiden Elemente bei der benutzten Versuchsanordnung, nämlich großes Rk-gefäß und geringe Strömungsgeschw., nicht die integral mittlere Konz. der reagierenden Stoffe maßgebend ist, sondern die Endkonz. derselben, weil infolge der Durchmischung der Gase im Rk-raum überall diese letztere herrscht, weil die Durchmischung ein gesetzmäßiges Konz-gefälle an der Eintrittsstelle bis zu der des Austritts nicht aufkommen läßt.

Ein Vergleich der nach den neuen Formeln gewonnen Rk-konstt. mit jenen, die Bodenstein früher bei der kinetischen Unters. der ruhenden Gase gewonnen hatte, ergab recht befriedigende Übereinstimmung.

Ebenfalls mit der Geschw. von Rkk. in strömenden Gasen hat sich J. Langmuir[1] beschäftigt. Er zieht dabei auch die Diffusion und die Konvektion der reagierenden Gase in Betracht. Bei den Gas-rkk. unterscheidet Langmuir zwei Fälle, je nachdem die Gase sich während der Rk. vermischen oder nicht. Für jeden Fall ist die Ordnung der Rk. eine andere. Es werden für derartige Systeme Gleichungen aufgestellt, die die Diffusion berücksichtigen. Konvektion kommt nach Langmuirs Ansicht bei höheren Tempp. weniger in Betracht. Wenn die Durchmischung der Gase nur gering oder fast vollständig ist, so lassen sich die erhaltenen kinetischen Gleichungen integrieren.

1) J Am. Chem. Soc. **30**. 1742.

Digitized by Google

Die Rk-anordnung wird übrigens hiernach durch Diffusion und Konvektion durchweg erniedrigt. Eine Prüfung der erhaltenen Gleichungen hat Langmuir nicht vorgenommen, aber an den Versuchen von Jellinek ($2\,NO \rightleftarrows N_2 + O_2$) und von Rowe ($2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$) in Aussicht gestellt.

Im Anschluß an diese Unters. haben M. Bodenstein und George Dunant[1] noch ein anderes Beispiel, die Diss. des Kohlenoxychlorids, bearbeitet. Es wurde hierbei auch der Diss-grad des Kohlenoxychlorids bei 500° bis 600° untersucht und festgestellt, daß die hierbei beobachteten Werte, 67% bei 503°, 80% bei 553° und 91% bei 603°, die Wärmetönung der Rk. mit Hilfe der Nernstschen Näherungsformel in befriedigender Weise berechnen lassen. Bemerkenswert ist ferner, daß der Gleichgewichtszustand in der strömenden Gasmasse viel langsamer als in der ruhenden erreicht wird. Man darf also bei Messungen an strömenden Gasen im allgemeinen nur mit äußerster Vorsicht aus Gschw-messungen auf das Gleichgewicht extrapolieren, wenn man diesem nicht von beiden Seiten nahekommt. Die Gschw. der Rk. läßt sich auf Grund der in der vorhergehenden Abhandlung gemachten Annahmen durch die Gleichungen

$Cl_2 = T \cdot v[k_1 \cdot p_{COCl_2} - k_2 \cdot p^2_{Cl_2}]$ und $COCl_2 = T \cdot v[k_2 \cdot p^2_{Cl_2} - k_1 \cdot p_{COCl_2}]$

mit genügender Konstanz von k_1 und k_2 wiedergeben.

Nach früheren Versuchen von M. Bodenstein ist der Zerfall des Jodwasserstoffes im Dunkeln eine Rk. zweiter Ordnung, im Lichte aber eine solche erster Ordnung. Es war nun möglich, daß dieser Unterschied nur scheinbar war, da die Ordnung der Rk. durch Absorption des wirksamen Lichtes schon nach Durchstrahlung geringer Schichtdicken heruntergesetzt sein könne. Eine solche scheinbare Änderung der Rk-ordnung infolge der Absorption des Lichtes kann nun nur in dem Falle stattfinden, daß die letztere sehr stark ist, so daß schon nach Passierung sehr dünner Schichten eine praktisch vollkommene Extinktion erfolgt ist. M. Bodenstein[2] sucht diese Frage nun durch Versuche zu entscheiden, indem Röhrchen, die mit HJ gefüllt waren, mit weiteren Glasmänteln umgeben waren, die zum Teil Luft, zum Teil HJ enthielten. Obwohl der HJ der Mäntel sich im Sonnenlichte unter J-Absch. etwas zersetzte und so Licht absorbierte, war die Diss. in den versch. Röhrchen annähernd gleich. Bei den mit Luftmänteln versehenen Röhrchen waren 5,4% diss., bei den anderen 4,6%. Ein Teil dieses Unterschiedes ist also

1) Z. physik. Chem. **61**. 437.
2) Ib. **61**. 447.

Digitized by Google

wohl auf Rechnung der Verdunklung durch das in den Mänteln abgeschiedene Jod zu setzen. Aber eine erhebliche Absorption des Lichtes tritt nicht ein. Der Unterschied der beiden Vorgänge, im Dunkeln und im Lichte, ist also kein scheinbarer, und die für die Gschw. maßgebenden Vorgänge sind daher versch.

Einen etwas verspäteten Beitrag zur Kenntnis homogener Gas-rkk. liefern H. E. Clarke und D. L. Chapman[1]. Im allgemeinen werden pyrogene Gas-rkk. bekanntlich stark von Material und Form der Gefäßwände beeinflußt, so daß die Gschw-konstt. unter diesen Umständen von dem Verhältnis Oberfläche : Volum abhängen. Die Gschw. des Ozonzerfalles ist nun nach den Versuchen der Vff. bei 100° von diesem Verhältnis unabhängig, ein Resultat, das allerdings nicht neu ist. Sie schließen aus dieser Unabhängigkeit, daß sie hier die Zersgschw. im Gase selbst gemessen haben.

Mit demselben Problem haben sich auch E. P. Perman und R. H. Greaves[2] befaßt, ohne allerdings wesentlich Neues zu bringen. Sie untersuchen den Ozonzerfall zwischen 40° und 120°, indem sie die Druckerhöhung mittels eines Differentialmanometers bestimmen, das dem schon früher von Warburg bei seinen Ozonuntersss. gebrauchten Differentialozonometer völlig gleicht. In reinen Glasgefäßen verläuft die Ozonzers. ungefähr bimol. Die Anwesenheit poröser Stoffe, Metalloxyde usw. beschleunigt den Vorgang und drückt die Rk-ordnung etwas herab. Auch die übrigen Ergebnisse dieser Unters. sind nicht neu.

Wasserstoff und Chlor vereinigen sich langsam in der Wärme im Dunklen. Um den Mechanismus dieses Vorgangs kennen zu lernen, hat ihn H. Sirk[3] kinetisch untersucht, indem ein Cl_2-H_2-Gemenge von bekannter Zus. gewisse Zeit in ein birnenförmiges Gefäß von bestimmter Temp. gebracht und dann analysiert wurde. Es ergab sich, daß die Initialgschw., mit der sich Cl_2 und H_2 vereinigen, der Cl_2-Konz. proportional und von der Konz. des H_2 oder HCl in weiten Grenzen unabhängig ist. Trotzdem ist der Verlauf der Rk. nicht unimol., sondern die Größe $k = \frac{1}{t} \lg \frac{b}{b-x}$ fällt mit dem Fortschreiten der Rk. Wird das Chlor vorgewärmt, oder das Gemenge von Chlor und Wasserstoff vorbelichtet, so wird die Chlorwasserstoffbildung beschleunigt. Dasselbe wurde beobachtet, wenn das Gemenge

1) J. Chem Soc. **93**. 1638.
2) Proc. Lond. R. Soc. **80**. A, 353.
3) Z. physik. Chem. **61**. 545.

Digitized by Google

von Cl_2 und H_2 vorgewärmt wurde. Aus der vorliegenden Arbeit geht hervor, daß die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zu den kompliziertesten Problemen der chem. Kinetik gehört, und daß es sicherlich noch vieler Arbeit bedarf, bis es zu einem endgültigen Abschlusse gediehen ist.

Die kinetische Unters. der Zers. des Antimonwasserstoffes, die A. Stock[1] bei 25° untersucht hatte, hat derselbe Vf. gemeinschaftlich mit E. Echeandia und P. R. Voigt[2] bei 0°, 50° und 75° studiert. Im Einklang mit den früheren Beobachtungen ergab sich, daß die Zers. des SbH_3 wahrscheinlich in der adsorbierenden Sb-Schicht erfolgt. Die Änderung der Rk-gschw. bei den vier benutzten Tempp. läßt sich durch die Gleichung $A = \frac{1}{C_{1-p}}$ wiedergeben, wo C die jeweilige SbH_3-Konz. im Gasraum und p eine Konst. ist, die mit steigender Temp. größer wird.

Dieselben Vff.[3] haben sich auch mit der Zers. des Arsenwasserstoffes beschäftigt. Ebenso wie beim SbH_3 zeigte sich auch hier, daß die Rk. in der Gasschicht erfolgt, welche von dem As-Spiegel adsorbiert ist.

Während die bei Explosionen von Gasgemischen geltenden Gesetze der Explosionsgschw., über den Druck und die Temp. der Explosionswelle eingehend untersucht sind, ist der Einfluß von Ionisatoren auf ein explosibles Gemisch noch unbekannt. Heinrich Faßbender[4] hat sich deshalb mit dem Einfluß der stillen Entladung auf explosive Gasgemische beschäftigt. Er findet, daß die stille Entladung auf ein CO-O_2-Gemisch einen die Explosion beschleunigenden Einfluß ausübt. Jedoch ist dieser Einfluß dadurch erklärbar, daß infolge des Wechselfeldes sich die O_2, wenn auch nur zum Teil, in O_3 umwandelt, und dieses der größere Explosionsgschw. bedingt. Infolge dieser intermediären O_3-Bildung wird auch Jodkaliumstärkekleisterpapier in den Explosionsgasen eines CO-O_2-Gemisches gebläut. Versuche, bei denen O_3-Bildung ausgeschlossen war, wurden mit trockenem Chlorknallgas angestellt. Hier konnte auch kein die Heftigkeit der Explosion fördernder Einfluß des Wechselfeldes wahrgenommen werden. Durch die stille Entladung wird ein explosives Gasgemisch also nicht in einen nachweisbar dauernd diss. Zustand

1) Jahrb. Elch. **14**. 198 (1907).
2) Berl. Ber. **41**. 1309.
3) Ib. **41**. 1319.
4) Z. physik. Chem. **62**. 743.

Digitized by Google

übergeführt. Jedoch kann die Bildung von Diss-produkten und ihre Verb. zu dem stabilen Endprodukte unter dem Einfluß der stillen Entladung so heftig werden, daß Entflammung und Verpuffung eintritt.

J. H. Davies[1] hat die Bildung und Zers. des Ammoniaks unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung vom rk-kinetischen Standtpunkte aus untersucht. Die Unters. des Verlaufs der Zers. des NH_3 zeigte, daß dieses sehr gut durch eine Rk-gleichung erster Ordnung wiedergegeben werden kann, und zwar besser durch eine Gleichung erster als durch eine solche zweiter Ordnung. Indessen hat man es hier nicht mit einer gewöhnlichen chem. Rk. zu tun. Der Temp-koeff. ist nur $^1/_{10}$ mal so groß wie der für die normalen chem. Rkk. und von derselben Größe wie derjenige der photochem. Vorgänge. Außerdem ergaben die Messungen mit überschüssigem H_2 und N_2 große Abweichungen, die nicht auf Grund einer solchen direkten chem. Rk. erklärbar sind. Es liegt wahrscheinlich kein Gleichgewichtszustand vor, sondern ein stationärer Zustand, der von der hineingeschickten Elektrizitätsmenge abhängig ist. Eine Verschiebung des Zustandes mit der Änderung der Stromstärke konnte auch nachgewiesen werden. Die Zers-konst. K ist annähernd eine lineare Funktion der angewendeten Stromstärke. Eine Berechnung der Gleichgewichtskonst. $\frac{[N_2][H_2]^3}{[NH_3]^2}$ zeigte, daß das Massenwirkungsgesetz nicht gültig ist.

Anorganische Reaktionen in Lösungen. — Die bereits im vorigen Berichtsjahre[2] wiedergegebene Abhandlung von G. Just über die Autoxydation des gelösten Ferrobikarbonats ist nochmals ausführlich erschienen.[3]

Fr. E. E. Lamplough[4] bestimmt die Rk-gschw. durch Messung eines bei der Rk. entw. Gases. Er untersucht den Zerfall des Ammoniumnitrits in wäss. Lsg., die Einwirkung von NaOCl auf Harnstoff und von J auf Nickelkarbonyl, ohne die Rkk. aber irgendwie aufklären zu können. Vor allem überrascht der Befund, daß der Rk-verlauf der Nitritzers. quadrimol. sein soll. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch nicht nur zu den älteren Unterss., sondern auch zu dem Resultat einer Arbeit von Jul. Meyer und E. Trutzer[5], die

1) Ib. **64**. 657. Vgl. hierzu auch Pohl, Z. f. Elektroch. **14**. 439 und Le Blanc, Z. f. Elektroch. **14**. 507.

2) Jahrb. Elch. **14**. 179 (1907).

3) Z. physik. Chem. **63**. 385.

4) Proc. Chem. Soc. **24**. 29.

5) Z. f. Elektroch. **14**. 69.

Digitized by Google

mit einem besonders reinen, sehr sorgfältig hergestellten $NH_4 \cdot NO_2$-Präparate arbeiteten. Ein geringer Kohlensäuregehalt des verwendeten Wassers erhöht die Zers-gschw. des Nitrits sehr stark. Ferner wächst die Gschw. des Zerfalls mit dem Alter des Präparates, so daß man beim Lagern die spontane Bildung eines die Zers. beschleunigenden Produktes, wahrscheinlich sauer fungierende Stickoxyde, annehmen muß. Festes $NH_4 \cdot NO_2$ läßt sich nicht unverändert aufbewahren, sondern zersetzt sich allmählich unter Bildung von NH_3 und von Stickoxyden, die vom festen Salze festgehalten werden. Die absorbierte Menge der Stickoxyde wächst mit der Zeit und bewirkt, daß die wäss. Lsgg. des $NH_4 \cdot NO_2$ sich mit der Zeit immer rascher in N_2 und H_2O zersetzen. Der Zerfall des festen Salzes kann allmählich explosionsartig werden. Die Gschw. des Zerfalls ist gegeben durch $\frac{dx}{dt} = k_3 (a-x) a$, wo a die Anfangskonz. des Nitrits ist. Die Rk. verläuft demnach einfach nach dem Schema $NH_4 \cdot NO_2 = N_2 + 2 H_2O$, und wird durch H-Ionen beschleunigt, deren Konz. proportional a ist. Im Gegensatz zu den älteren Resultaten ergab sich die Gschw. der Zers. also weder als bimol. noch als kryptobimol. Absolut neutrales Nitrit ist in wäss. Lsg. wahrscheinlich beständig. Kolloidale Platinlsg. scheint auf den Zerfall beschleunigend einzuwirken, die anwesenden geringen Mengen Alkali verlangsamen häufig die Rk

Im Anschluß an diese Arbeit zeigt R. Wegscheider[1], daß man experimentell nicht entscheiden kann, ob das nichtdiss. Nitrit oder die beiden Ionen zerfallen.

Nachdem R. Luther und F. H. Mc Dougall vor zwei Jahren[2] einen kurzen Auszug aus den Ergebnissen einer Unters. über die Kinetik der Rk. zwischen Chlorsäure und Salzsäure veröffentlicht hatten, in dem sie den von Sand[3] angenommenen Mechanismus des Vorganges als nicht zutreffend hinstellten, bringen sie jetzt[4] in einer sehr ausführlichen und gewichtigen Abhandlung das gesamte Material. Bei geringen Cl'-Konzz. verläuft die Rk. zwischen $HClO_3$ und HCl nach der Bruttogleichung $4H^{\cdot} + 2ClO_3' + 2Cl' \rightarrow 2ClO_2 + Cl_2 + 2H_2O$. Mit steigender Chloridkonz. nimmt der relative Anteil an ClO_2 in den Rk-produkten stetig ab. Aus der Abhängigkeit der Totalgschw. und des Verhältnisses $ClO_2 : Cl_2$ von versch. experimentell variierten Fak-

1) Z. f. Elektroch. **14**. 133; vgl. auch M. Bodenstein, Z. f. Elektroch. **15**. 399.
2) Jahrb. Elch. **13**. 119 (1906).
3) Ib. **12**. 577 (1905).
4) Z. physik. Chem. **62**. 199.

Digitized by Google

toren ergab sich, daß ClO_2 sekundär entsteht, und daß die Bruttork. sich in die Teilvorgänge zerlegen läßt:

Primär: $4\,H^{\cdot} + 2\,ClO_3' + 2\,Cl' \rightleftarrows 2\,H_2ClO_3 + Cl_2$

Sekundär: $H_2ClO_2 \rightarrow ClO_2 + H_2O,$

$4\,H^{\cdot} + 4\,Cl' + H_2ClO_3 \rightarrow {}^5/_2\,Cl_2 + 3\,H_3O.$

Die Gschw. der primären Rk. von links nach rechts ist proportional der vierten Potenz der $H^{\cdot}$-Konz., der zweiten Potenz der ClO_3'-Konz. und der zweiten Potenz der Cl'-Konz. Es liegt hier also der bisher noch nicht beachtete Fall eines Reaktionsverlaufes achter Ordnung vor. Die Gschw-konst., bezogen auf Minuten und Mole pro Liter, hat bei 50° den Wert von etwa $1 \cdot 10^{-3}$, so daß man schreiben kann:

$$-\frac{d(ClO_3')}{dt} = -\frac{d(Cl')}{dt} = -\,{}^1/_2\,\frac{d(H^{\cdot})}{dt} = 0{,}001\,(H^{\cdot})^4 \cdot (ClO_3')^2 (Cl')^2.$$

Trotz der hohen Rk-ordnung stimmen die Einzelordnungen gemäß der Guldberg-Waage-van't Hoffschen Beziehung mit den Mol-koeff. der chem. Rk-gleichung überein. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich in der Nähe des Gleichgewichtes bei Abwesenheit von Zwischenrkk. zu suchen. Die Unters. gelang nach einer neuen Methode, bei der die entstehenden flüchtigen Komponenten des intermediären Gleichgewichts durch einen indifferenten Gasstrom dauernd entfernt und dadurch stationär auf einer kleinen Konz. gehalten wurden. Dabei wurde die Theorie der Fortführung eines flüchtigen gelösten Stoffes durch einen indifferenten Gasstrom unter der Voraussetzung klargelegt, daß es sich um einen Diffusionsvorgang handelt. Zum Schluß wurde die Stöchiometrie der Rk-wege diskutiert und die Wahrscheinlichkeit begründet, daß bei Oxydations-Reduktionsrkk. primär stets die benachbarte Oxydationsstufe entsteht.

Das Gleichgewicht an einer Ferro-Ferrielektrode stellt sich, wie Abegg und Maitland[1] gefunden haben, langsamer ein als das an einer Jodelektrode. Ganz entsprechend verläuft auch die Umwandlung des Ferrocyanions in Ferricyanion mit mäßiger Gschw. Man muß daher annehmen, daß diese Umwandlung nicht auf einem Ladungsaustausch beruht, sondern mit einer konstitutiven Umwandlung des Ions verbunden ist. G. Just[2] hat diese Rk. zwischen Ferricyankalium und Jodkalium eingehend untersucht. Er findet dabei, daß diese Umwandlung an einer Pt-Elektrode rasch vor sich geht. Dem-

1) Z. f. Elektroch. **12**. 263 (1906).
2) Z. physik. Chem. **63**. 513.

Digitized by Google

entsprechend ist die Ferricyanelektrode an diesem Elektrodenmaterial unpolarisierbar. An Au und Ag dagegen ist sie stark polarisierbar. Im Einklang damit ergibt sich, daß die Gesamtrk. zwischen Ferricyankalium und Jodkalium durch Pt katalytisch beschleunigt wird. Just bestätigt dann die Beobachtungen von Donnan und Le Rossignol[1] über den kinetischen Verlauf der Rk., hält aber ihre Deutung derselben als Rk. fünfter Ordnung nicht für richtig. Diese Deutung führt vielmehr auf Widersprüche mit den Potentialmessungen, und ihre Ableitung ist, soweit die Jodordnung in Frage kommt, unter einer unzulässigen Vereinfachung gewonnen. Dieselbe stützt sich hinsichtlich des Ferricyankaliums nur auf das Kriterium der Konstanz, und dieses Kriterium versagt, wenn die Rk. bei anderen Tempp. verfolgt wird. Die Formel von van't Hoff und Noyes ergibt hingegen bei allen Tempp. einen Ablauf nach der ersten Ordnung in bezug auf das Ferricyankalium. Die Ordnung des Jodkaliums läßt sich bestimmen, indem man die Massenwirkung des Kaliumions studiert, und dieses Studium nötigt dazu, hinsichtlich des Jodsalzes die zweite Ordnung anzunehmen. Die Rk. ist also insgesamt dritter Ordnung. Das Studium der Massenwirkungseinflüsse führt zu dem Schlusse, daß das undiss. Ferricyankalium an der Rk. teilnimmt. Ob Jodion oder undiss. Jodsalz in die Rk. eingehen, bleibt experimentell unentschieden. Jedoch erscheint aus allgemeinen Gründen wahrscheinlich, daß die Jodionen die Träger der Rk. sind. Eine vollständige kinetische Gleichung kann Just bisher nicht geben. Jedoch sind folgende Faktoren bei der Aufstellung einer solchen zu berücksichtigen. Von den entstehenden Produkten verzögert zwar das Ferricyankalium, nicht aber das Jod die Rk. in erheblichem Maße. Cyanionen und Fluorionen beschleunigen sie, ebenso Wasserstoffionen, während Hydroxylionen hemmen. Für die Entstehung eines Zwischenproduktes liegen einige Anzeichen vor.

Nachdem B. D. Steele die Oxydation der unterphosphorigen Säure durch Jod untersucht hat[2], hat er sich auch mit der Einwirkung von J auf phosphorige Säure beschäftigt.[3] Federlin hatte früher aus seinen Versuchen geschlossen, daß der Vorgang bimol. ist. Aber Steele findet, daß die Rk. in saurer Lsg. anders verläuft als in alkalischer Lsg. In stark saurer Lsg. ist die Rk-gschw. proportional der Konz. der phosphorigen Säure und der Quadratwurzel

1) Trans. Chem. Soc. **83**. 703 (1903).
2) Jahrb. Elch. **14**. 178 (1907).
3) Proc. Chem. Soc. **24**. 193; J. Chem. Soc. **93**. 2203.

Digitized by Google

aus der Jodkonz. Demnach dürfte die Rk. sich zwischen den Molekülen der phosphorigen Säure und zwischen Jodatomen abspielen, die durch Diss. der Jodmoleküle in geringer Menge entstanden sind. Durch H-Ionen wird der Vorgang beschleunigt, und zwar wegen der Bildung von HJ autokatalytisch. Wird die Konz. der H-Ionen durch Zusatz von Natriumacetat sehr verringert, so findet nach Ansicht Steeles eine andere Rk. als wie in stark saurer Lsg. statt, und zwar verläuft der Vorgang jetzt viel schneller, wird außerdem durch Na-Acetat beschleunigt und durch Jodion verzögert. Eine Beziehung zwischen Rk-gschw. und Konzz. konnte hier nicht aufgefunden werden.

Mit der Jod-Jodionenkatalyse des H_2O_2 hat sich E. Abel[1] auch weiterhin beschäftigt[2] und neue, interessante Beobachtungen dabei gemacht. Die bekannte quantitative Rk. $H_2O_2 + JO' = H_2O + J' + O_2$ läßt sich unter Heranziehung des hydrolytischen Gleichgewichtes zwischen Jod und Wasser auch in der Form $H_2O_2 + J_2 = 2H^{\cdot} + 2J' + O_2$ (I) schreiben. Die Zers. des Wasserstoffsuperoxyds durch Jodionen verläuft anderseits nach $H_2O_2 + 2H^{\cdot} + 2J' = 2H_2O + J_2$ (II). Verlaufen diese beiden letzten Vorgänge in äqu. Mengen nebeneinander, so bleiben die Konzz. des J_2, der $H^{\cdot}$- und J'-Ionen konstant und es ergibt sich als Totalresultat eine reine Wasserstoffsuperoxydkatalyse: $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$.

Nun reagiert J_2 in alkalischer Lsg. sehr energisch, in saurer gar nicht mit H_2O_2. Dazwischen muß also ein Gebiet meßbar langsamen Verlaufes sein, durch einen geringen $H^{\cdot}$-Ionengehalt ausgezeichnet. Die Rk. zwischen H_2O_2 und Jodionen verlangt anderseits ein großes $H^{\cdot}$-Reservoir. Diese Bedingungen können durch Zusatz einer schwachen Säure bei Ggw. ihres Neutralsalzes erreicht werden. Die Rk. I kann losgelöst von II überhaupt nicht isoliert werden, zumal da die Lsl-verhältnisse des Jods von vornherein einen Zusatz von Jodionen erfordern. Immerhin kann man den einen oder den andern Vorgang durch Veränderung der Konz-verhältnisse mehr hervortreten lassen. Die reine H_2O_2-Katalyse ist nur bei einem bestimmten $J_2 : J'$-Verhältnis möglich. Bei anderen Verhältnissen führt die Konkurrenz der beiden gegeneinander verlaufenden Rkk. I und II zu gleichzeitiger Jod- und Sauerstoffausscheidung. Da die J_2-Konz. dann steigt, so nimmt auch die O_2-Ausscheidung zu und es resultiert eine zeitliche Zunahme des Verhältnisses O_2/J_2. Das Rk-

1) Jahrb. Elch. **14**. 209 (1907).
2) Z. f. Elektroch. **14**. 598.

Digitized by Google

bild erweckt also in seinem Gesamtergebnis den Anschein, als würde nach Maßgabe der J_2-Entw. diese letztere sich selbsttätig (katalytisch) verlangsamen, die O_2-Entw. aber beschleunigt werden. Diese Erscheinungen treten auch dann auf, wenn ohne ursprünglichen Zusatz von J_2 die schon so vielfach untersuchte Rk. zwischen H_2O_2 und HJ unter Bedingungen verläuft, die aus kinetischen und energetischen Gründen zu einem meßbaren Ausmaße der Rk. zwischen H_2O_2 und dem durch dasselbe in Freiheit gesetzten J_2 führen.

Jetzt erscheinen auch die Versuche von Bredig und Walton in einem anderen Lichte. Auch hier, bei der Einwirkung von H_2O_2 auf neutrale KJ-Lsg., wird zunächst, auf dem bekannten Wege über Hypojodit Jodausscheidung so lange stattfinden, bis deren Gschw. gerade kompensiert wird durch die gegenläufige Gschw. der Sauerstoffentw. aus Jod und bzw. Hypojodition und H_2O_2. Nun wird dieser die Katalyse bedingende stationäre Zustand für alle Jodidkonzz. schon nach äußerst geringer Jodausscheidung erreicht sein, da wegen Abwesenheit von freier Säure Rk-fortschritt II deshalb mit Bildung äqu. Mengen CH-Ionen verknüpft ist, diese aber die Gschw. von I so sehr beschleunigen, daß sie alsbald der von II gleichkommen muß. Es muß daher auch die neutrale Jodionenkatalyse von Bredig und Walton als Jodjodionenkatalyse angesprochen werden müssen.

Der Umstand, daß von den beiden sich kompensierenden Geschww. bloß I, nicht aber II von der J_2-Konz. abhängig ist, ließ die Möglichkeit voraussehen, durch fortgesetztes Fortfangen des Jods, z. B. durch Thiosulfat, die katalytische Wirkung der Jodionen selbst bei entsprechend niedrig gehaltener H-Ionenkonz. ganz zu unterdrücken. $Na_2S_2O_3$ vermindert in der Tat mit der Jodkonz. die Rk-gschw. I so weitgehend, daß daneben II praktisch quantitativ überwiegt. Allerdings tritt eine Komplikation dadurch ein, daß $Na_2S_2O_3$ durch H_2O_2 zu $Na_2S_4O_6$ oxydiert wird.

Einen interessanten Versuch, die Gschw. der Neutralisation bei tiefen Tempp. zu messen, haben R. Abegg und J. Neustadt[1] ausgeführt, indem sie bei -80^0 die Leitff. einer alkoholisch-wäss. LiOH- und HCl-Lsg. vor und sofort nach dem Mischen maßen. Während aber bei -80^0 die Neutralisation in so kurzer Zeit erfolgte, daß unmittelbar nach dem Mischen keine Änderung der Leitf. mehr festgestellt werden konnte, war bei -100^0 wenigstens eine Andeutung vorhanden, daß die Neutralisation etwas Zeit erforderte.

1) Z. f. Elektroch. **14**. 2.

Digitized by Google

Über den Einfluß der Ionen-rk-gschw. auf die Gestalt der Stromspannungskurve, den Eucken[1] untersucht hat, wird weiter unten berichtet werden.

Eine Unters. A. Wigands über die Kinetik der Umwandlung im flüssigen Schwefel ist bereits erwähnt worden.[2]

Organische Reaktionen in Lösungen. — Trotz der zahlreichen Unterss. über die Spaltung der Diazokörper in wäss. Lsgg. bestehen auch jetzt noch auf Grund einiger nicht übereinstimmender Versuche gewisse Unstimmigkeiten und Unklarheiten über den Verlauf dieser technisch so wichtigen Vorgänge. A. Hantzsch und K. J. Thompson[3] haben sich mit diesen Stoffen daher eingehend beschäftigt und finden, daß Diazoniumchloride erst nach längerem Verweilen im Exsikator oder nach Überleiten von trockner Luft die maximalen Werte der Zers-gschw. in wäss. Lsg. ergeben. Frische Präparate zersetzen sich langsamer und scheinen danach Spuren eines Schutzstoffes zu enthalten, dessen Natur allerdings nicht ermittelt werden konnte. Diese Eigenschaft analytisch reiner Diazolsgg. macht es erklärlich, daß die Haltbarkeit technischer Diazolsgg. in noch höherem Grade von unbekannten Faktoren abhängig sein wird. Verdünnte Diazoniumbromidlsg. zersetzen sich ebenso schnell wie die Chloridlsgg. Mit zunehmender Konz. steigt die Zers-gschw. sehr langsam, und zwar bei Bromidlsgg. etwas rascher als bei Chloridlsgg.; wohl deshalb, weil sich das undiss. Bromid rascher zersetzt als das undiss. Chlorid. Auch innerhalb derselben Diazolsg. steigt die Zers-gschw. mit fortschreitender Zers., wahrscheinlich durch Bildung von Halogenbenzolen aus der freigewordenen Halogenwasserstoffsäure. Diazojodidlsgg. zersetzen sich auch in großer Verd. viel rascher, wohl deshalb, weil der hier zur Hauptrk. gewordene Übergang in Jodbenzole viel rascher verläuft als die Phenolspaltung. Wegen des Nebeneinanderverlaufs versch. Vorgänge ergeben sich keine guten Rk-konstt. Nitrobenzoldiazoniumlsgg. zersetzen sich ebenfalls nur in sehr konz. Lsgg. etwas rascher; starke Säure (NCl) und schwache Säure (CH_3COON) beeinflussen die Gschw. nicht merklich und üben auf die reinen Lsgg. keine Schutzwirkung aus. Diazoniumacetatlsgg. zersetzen sich um so abnormer, je mehr das betreffende Acetat hydrolysiert, je schwächer also das betreffende Diazoniumhydrat ist; NaCl wirkt dieser Zers.

1) Z. physik. Chem. **64**. 562.

2) Jahrb. Elch. **15**. 53 (1908).

3) Berl. Ber. **41**. 3519; vgl. ferner Berl. Ber. **41**. 3532 und J. C. Cain, Berl. Ber. **41**. 4186.

Digitized by Google

von Nitrodiazoniumlsgg. entgegen. Salpetrige Säure zerstört Diazolsgg. langsam, aber nicht katalytisch, sondern durch aktive Beteiligung an der Zers.

Diese eigentümliche Abhängigkeit der Zers-gschw. von der Lagerungszeit des Präparates erinnert doch sehr an den Befund von Julius Meyer und E. Trutzer[1], die beim Ammoniumnitrit erkannt hatten, daß während des Lagerns des festen Präparates eine geringe, aber autokatalytisch wirkende Zers. eintritt.

Die Ausführungen von Hantzsch-Thompson werden übrigens im wesentlichen von Cain[2] bestätigt.

Die Gschw. der Anlagerung von Brom an Benzaldehyd haben W. Herz und H. Dick[3] gemessen. Obwohl die Rk. trimol. ist: $2\,C_6H_5\cdot CHO + Br_2 = C_6H_5\cdot COO\cdot CHBr\cdot C_6H_5 + HBr$, verläuft der Vorgang nach einer bimol. Gleichung. Die Vff. nehmen als erste Phase $C_6H_5\cdot COH + Br_2 = C_6H_5\cdot COBr + HBr$ an, die wohl gschw-bestimmend sein dürfte, während die zweite Phase $C_6H_5\cdot COBr + C_6H_5\cdot COH = C_6H_5\cdot COO\cdot CHBr\cdot C_6H_5$ weit schneller verläuft. Es wäre von Interesse gewesen, diese zweite Phase einmal gesondert für sich zu untersuchen. In Tetrachlorkohlenstoff verläuft die Rk. ungefähr 1000 mal schneller als in CP_2- und $CHCl_3$-Lsg.

Die Gschw. der Anlagerung von Brom an Hydrophtalsäuren hat G. Abati[4] studiert. Die versch. isomeren Tetrahydrophtalsäure-anhydride werden in Chloroformlsg. bei 25° mit äqu. Mengen Bromlsg. versetzt und dann auf Brom titriert. Die nach der bimol. Rk-gleichung berechneten Konstt. sind nicht befriedigend konst., trotzdem legt sie Vf. seinen Schlüssen zugrunde. Es scheint recht zweifelhaft zu sein, ob die angenommene Rk.

$$C_6H_6\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O + Br_2 = C_6H_6Br_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O$$

in dieser Einfachheit zutrifft. Zwischen der Größe der bimol. Gschw.-konstt. und der Diss-konstt. der entsprechenden Tetrahydrophtalsäuren stellt Abati die Beziehung auf, daß die Anlagerungsgschw. um so kleiner ist, je größer die Diss-konst. ist. Indessen dürfte dieser Versuch ebenso wie die früheren Versuche, zwischen Diss-konst. und Rk-gschww. Beziehungen herzustellen, noch immer etwas verfrüht und verfehlt sein.

---

1) Jahrb. Elch. **15**. 215 (1908).
2) Berl. Ber. **41**. 4186.
3) Ib. **41**. 2645.
4) Gaz. chim. **38**. II, 577.

Digitized by Google

Mit der chem. Dynamik der Toluolbromierung, bei der das Brom sowohl in den Benzolkern als auch in die Methylgruppe eintreten kann, haben sich L. Bruner und J. Dluska[1] beschäftigt. Brom und Toluol wurden bei Lichtabschluß in Glasröhrchen eingeschmolzen, nach bestimmter Zeit auf Brom titriert und auf Benzylbromid mittels Silbernitrat untersucht. In großer Verd. verläuft die Bromierung wegen des großen Toluolüberschusses monomol. Die Kern- und die Seitensubstitution verlaufen unabhängig nebeneinander. In konz. Lsgg. tritt autokatalytische Verzögerung ein, da der gebildete Bromwasserstoff freies Brom unter Bildung von HBr_3 verbraucht und so dessen Konz. vermindert. Während das Verhältnis des gebildeten Benzylbromids und der Bromtoluole bei großer Verd. konst. ist, nimmt die Bromtoluolbildung mit steigender Konz. zu. Die Temp-koeff. der beiden Parallelrkk. erwiesen sich merkwürdigerweise als wesentlich versch. Der Temp-koeff. der Kernsubstitution beträgt 1,3 bis 1,5, derjenige der Seitensubstitution mehr als 4. Bei höheren Tempp. scheint der Rk-verlauf nicht mehr monomol. zu sein, da die Gschw-konstt. plötzlich stark ansteigen. Überraschenderweise war ferner die Rk-gschw. bei 45° in verd. Lsgg. größer als in konz., was mit dem Massenwirkungsgesetz in Widerspruch steht.

Durch Zusatz von Jod bildet sich etwas Jodbromid, dessen katalytischer Einfluß untersucht wurde. Durch JBr wird die Kernsubstitution beschleunigt, und zwar nimmt die Gschw. der katalysierten Rk. proportional dem Quadrate der HBr-Konz. zu.

Die Vff. machen auf Grund der Verschiedenheiten der Temp-koeff. der Kern- und Seitenkettenrk. die Annahme, daß die Seitenkettenbromierung durch Br_2, die Kernsubstituierung aber durch Br erfolgt. Dementsprechend wird die Kernsubstitution auch in ionisierenden Lsg-mitteln ($C_6H_5 \cdot NO_2$) begünstigt.

Zum Schluß wurden noch einige Versuche über die Photobromierung des Toluols in versch. Lsg-mitteln ausgeführt. Diss. Lsg-mittel ($C_6H_5 \cdot NO_2$, $C_5H_{11}OH$, CH_3COOH) wirken darauf hemmend, assoziierende dagegen günstig darauf ein.

Nachdem Haarvard Martinsen sich bisher mit der Rk-kinetik der Nitrierung[1] beschäftigt hat, untersucht er nun den Vorgang der Sulfierung des p-Nitrotoluols in H_2SO_4, der in bezug auf die org. Substanz erster Ordnung ist. Die Sulfierung wird durch das bei der Rk. entstehende Wasser beeinflußt, indem sie gehemmt wird. Die Gschw. der Sulfierung ist um so größer, je stärker die verwendete

1) Anzeiger Akad. Wiss., Krakau **1907**. 691.

Digitized by Google

Säure ist. Die Gschw-konstt. waren in $H_2SO_4 \cdot 2{,}4\,\%\,SO_3$ $k_1 = 0{,}003$, in H_2SO_4 $k_1 = 0{,}0004$, in $99{,}40\,\%\,H_2SO_4 \cdot 0{,}49\,\%\,H_2SO_3$ $k_1 = 0{,}0000005$.

Die schon von van't Hoff gründlich untersuchte Rk. der Hydrolyse der Bromessigsäure hat G. Senter[2] von neuem studiert. Er hat auch das bromessigsaure Natrium und das α-Chlorhydrin in den Kreis seiner Unterss. gezogen. Die Hydrolyse in reinem Wasser verläuft bei 102° monomol., wird aber durch den entstandenen Bromwasserstoff etwas verzögert: $CH_2B \cdot COOH + H_2O = CH_2OH \cdot COOH + HBr$. Die Rk. $CH_2BrCOONa + NaOH = CH_2OHCOONa + NaBr$ verläuft bimol., während das Na-Salz in reinem Wasser monomol., allerdings viermal so schnell als die freie Säure, hydrolysiert wird. Die Konz. der Wasserstoffionen scheint bei der sauren Hydrolyse ohne Einfluß zu sein, ohne daß eine Erklärung hierfür gegeben wird. Der Schluß des Vf., daß nicht das Bromacetation, sondern die undiss. Säure selbst an der Rk. beteiligt ist, scheint nicht ganz einwandfrei zu sein. Denn nimmt man im Gegenteil an, daß das Bromacetatanion reagiert und durch H-Ion katalysiert, anderseits aber in seiner Konz. durch dasselbe zugleich zurückgedrängt wird, so läßt sich die scheinbare Einflußlosigkeit der sonst katalysierenden Säure erklären.

Die Hydrolyse des α-Chlorhydrins verläuft in Wasser bei 102° monomol. und wird durch Alkali stark beschleunigt. In alkalischer Lsg. ist der Vorgang bimol.: $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2Cr + NaOH = CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH + NaCl$. Aus der Wirkung von Neutralsalzzusätzen auf den Gang der Hydrolyse zieht Senter den Schluß, daß die Neutralsalze die Lsg. nicht etwa durch Bindung des Lsgmittels konz., sondern daß sie die reagierenden Stoffe irgendwie direkt beeinflussen.

Die Gschw. der Alkylierung von Oximen hat H. Goldschmidt[3] untersucht und hat dabei recht erfreuliche Ergebnisse gehabt, indem er den Rk-mechanismus auf Grund seines kinetischen Materials teilweise aufklären konnte. Die Einwirkung von Jodalkylen auf Oxime in alkoholischer Lsg. in Ggw. von Natriumalkoholat verläuft z. B. nach folgender Bruttogleichung:

$$C_6H_5 \cdot CHNONa + C_2H_5J = C_6H_5 \cdot CHNOC_2H_5 + NaJ.$$

Durch Unters. der Einwirkung der Änderung der Teilnehmerkonzz. auf die Gschw. des Vorganges konnte ermittelt werden, daß weder

1) Jahrb. Elch. **14**. 186 (1907).
2) Proc. Chem. Soc. **24**. 89.
3) Z. f. Elektroch. **14**. 581.

Digitized by Google

das freie Oxim noch das undiss. Natriumsalz, sondern nur das Anion $C_6H_5 \cdot CHNO'$ an der Rk. beteiligt ist. Ferner ist die Rk-gschw. der Konz. des Alkyljodides proportional, so daß nur dieses noch als Rk-teilnehmer in Frage kommt. Goldschmidt nimmt nun an, daß das Oximanion und das Alkyljodid sich zunächst zu einem Komplex zusammenlagern, der dann Jodion abspaltet, wobei sowohl Stickstoff- wie auch Sauerstoffester entstehen können:

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot CHNO' + C_2H_5J = C_6H_5 \cdot CHNO' \begin{matrix} C_2H_5 \\ < \\ J \end{matrix}$$

$$\text{oder } = C_6H_5 \cdot CHNO' \quad \text{(J und } C_2H_5 \text{ an O)}$$

$$\text{II. } C_6H_5 \cdot CHNO' \begin{matrix} C_2H_5 \\ < \\ J \end{matrix} = C_6H_5 \cdot CHNOC_2H_5 + J' \text{ usw.}$$

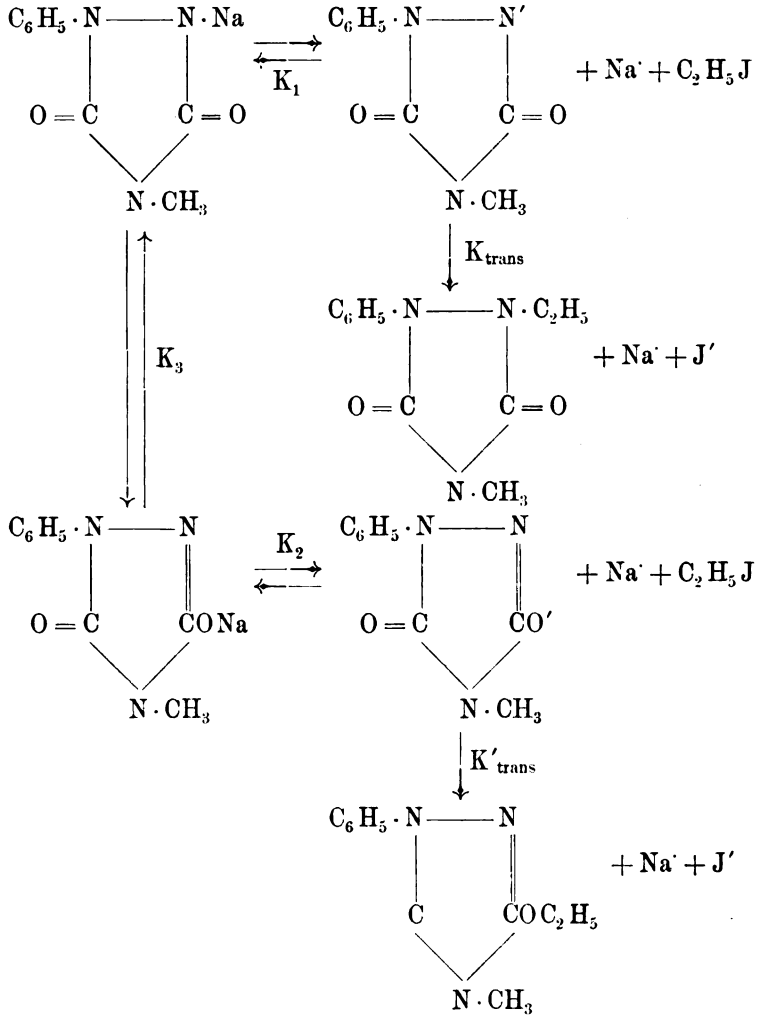
Es wird angenommen, daß der eine von beiden Vorgängen mit unendlich großer, der andere, und zwar nach Goldschmidt der letztere, aber mit endlicher Gschw. vor sich geht. Mit diesen Annahmen stimmen auch die zahlreichen Versuche an aromatischen und fetten Syn- und Antialdoximen, an Ketoximen und entsprechenden Thioverbb. befriedigend überein. Bemerkenswert ist das nahe Zusammenfallen der Gschw-konstt. der versch. Alkylierungen, zu denen auch noch ältere Versuche von Conrad herangezogen werden. Eine Erklärung sucht Goldschmidt durch folgende Hypothese zu geben: „Wenn wir die Annahme festhalten, daß wir die Zerfallsgschw. des Komplexions messen, so ist die beobachtete Gschw-konst. das Produkt einer Gleichgewichtskonst. x mit der eigentlichen Gschw-konst. k. Man könnte nun annehmen, daß die Konst. x, welche das Gleichgewicht zwischen dem Komplexion und dessen Komponenten regelt, bei den versch. Verbb. einer Kategorie, z. B. den Antialdoximen, etwas, aber nicht stark differiert. Diese Differenzen würden die Verschiedenheit der beobachteten Konstt. bedingen. Die eigentliche Gschw-konst. k wäre als gleich bei allen Gliedern einer Kategorie anzunehmen, da die Rk., deren Gschw. gemessen wird, ein und demselben Vorgang entspricht, nämlich dem Übergang der elektrischen Ladung des Komplexions auf ein Jodatom."

Ein ganz ähnliches Problem, nämlich die Alkylierung tautomerer Säuren und Salze, behandelt S. F. Acree mit seinen Mitarbeitern J. M. Johnson, R. F. Brunel, G. H. Shadinger und S. Nirdlinger.[1] Sie untersuchen die Alkylierung der Urazole, im besonderen des 1-Phenyl-4-Methyl-Urazols, das in wäss.-alkoholischer Lsg. in zwei

1) Berl. Ber. **41**. 3199; vgl. auch Am. Chem. J. **39**. 226.

Digitized by Google

tantomeren Formen auftritt, die sich mit versch. Gschw. alkylieren lassen. Es entstehen so, entsprechend den Enol- und Ketoformen, sowohl stabile O-, als auch N-Äther. Die sich hierbei abspielenden Vorgänge werden durch folgendes Schema erläutert:



Die Vff. kommen bei ihren Erörterungen zu denselben Schlüssen und Annahmen, die auch H. Goldschmidt auf Grund seines Versuchsmaterials oben entw. hat.

Um in den vielumstrittenen Mechanismus des Acetessigesters einen Einblick zu erhalten, hat R. H. Clark[1] die Synthese desselben

1) J. Physic. Chem. **12**. 1.

Digitized by Google

unter anderm auch kinetisch verfolgt. Er stellt dabei eine Gschw-gleichung von der Form $\frac{dx}{dt} = K_1 (A - x) (B - x)^2 (C - x)^2 - K_2 x^2 (D - x)^2$ auf, die er an mehreren Versuchen mit angenäherter Übereinstimmung prüft.

Die Zers. der Ameisensäure durch Schwefelsäure, an der Menge des entw. Kohlenmonoxyds gemessen, ist nach F. E. E. Lamplough[1] eine monomol. Rk., nachdem derselbe Vff. kurz vorher eine andere Rk-ordnung gefunden hatte.

Die Alkylnitrite unterscheiden sich von fast allen anderen Estern durch ihre außerordentlich große Bildungs- und Verseifungsgschw. W. M. Fischer[2] zeigt nun, daß diese Vorgänge zwar sehr rasch erfolgen, daß sie aber dennoch Zeitrkk. mit bestimmter Gschw. sind. Durch Wasser werden die Alkylnitrite sehr rasch und weitgehend in Alkohol und Säure gespalten, durch Alkalien aber sowohl in absolut alkoholischer wie auch in wäss. Lsg. ähnlich langsam wie andere Ester. Die Bildung der Alkylnitrite verläuft sehr rasch, ist aber keine Ionenrk.

Racemisierung. — E. Wedekind hat seine Versuche über Autoracemisation in Gemeinschaft mit O. Wedekind und F. Paschke[3] fortgesetzt und die Abhängigkeit der Racemisationsgschw. optisch-aktiver Ammoniumsalze von der Natur der Anionen untersucht. Die monomol. Gschw-konstt. der Autoracemisation des d-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorids, -bromids und des -jodids in Chloroformlsg. ergaben sich bei 35° zu 0,00027, 0,0013 und 0,0065, stehen also im Verhältnis 1 : 5 : 25. Die Racemisierungsgschw. des Fluorids ist außerordentlich klein. Die Gschw-konst. des Bromids in Bromoformlsg. ist 0,0012, hat also denselben Wert wie in Chloroformlsg., ein Verhalten, das sich auch schon bei anderen Salzen gezeigt hat. Es wurde ferner das d-Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid untersucht, wobei sich ergab, daß das Allylammoniumjodid etwa sechsmal so schnell racemisiert wird als das Bromid bei derselben Temp. Die versch. Wirkung der Anionen ist hier also noch ausgeprägter als bei den Propylammoniumsalzen. Ferner lassen diese kinetischen Versuche den außerordentlich starken Einfluß der Temp. auf die Racemisierungsgschw. erkennen.

---

1) Proceed. Cambridge Phil. Soc. **14**. 580.
2) Z. physik. Chem. **65**. 61.
3) Berl. Ber. **41**. 1029.

Digitized by Google

Gegen die Wedekindsche Annahme, daß hier eine Autoracemisation vorliegt, wendet sich, wie schon im vorigen Berichtsjahre[1], H. v. Halban.[2] Er erklärt die Drehungsabnahme vielmehr durch einen einfachen Zerfall der Salze in tertiäres Amin und in ein halogeniertes Alkyl. v. Halban hat Versuche mit Benzyl-methyl-phenyl- allyl-ammoniumbromid und mit Benzyl-diäthyl-phenyl-ammoniumbromid in Chloroformlsg. angestellt und die zersetzte Lsg. nach bestimmten Zeiten in überschüssige $AgNO_3$-Lsg. fließen lassen und mit Rhodan zurücktitriert. Die hieraus berechnete monomol. Gschw-konst. war für das erste Salz bei 25° 0,000136, bei 35° 0,000674, bei 45° 0,0033. In Bromoformlsg. war K bei 25° gleich 0,000195, bei 35° 0,00090. Für das zweite Salz, das mit dem von Wedekind und Plaschke untersuchten Propyl-methylsalz isomer ist, ergab sich in Chloroform bei 35° $K = 0{,}00204$ und bei 45° 0,0088, in annähender Übereinstimmung mit den Wedekind-Plaschkeschen Werten. Auch bei den Halbanschen Versuchen ist der Temp-koeff. außerordentlich hoch.

Zu denselben Ergebnissen kommen, unabhängig davon, dann auch E. Wedekind und F. Plaschke[3] in einer zweiten Unters. über diesen Gegenstand.

Folgereaktionen. — Eine sehr eingehende theoretische Betrachtung des Verseifungsvorganges der Glycerinester hat R. Wegscheider[4] gebracht. Er untersucht zuerst den Verseifungsvorgang im homogenen wäss. und alkoholischen System, bei dem primär eine Umesterung in Glycerin- und Fettsäureäthylester stattfindet. Obwohl die Umesterung des Glycerinesters stufenweise erfolgt, ist dies wegen der großen Gschw. dieses Vorganges und wegen der weit geringeren Verseifungsgschw. des entstehenden Fettsäureäthylesters für die Kinetik der Fettverseifung belanglos. Gschw-bestimmend ist in alkoholischer Lsg. nur die letztere Verseifung. Hingegen spielt die stufenweise Verseifung in wäss. Lsg. eine ausschlaggebende Rolle. Daß die Aufspaltung der Glycerinester sowohl in alkalischer wie in saurer wäss. Lsg. tatsächlich in mehreren Stufen erfolgt, haben die experimentellen Unterss. von Geitel, R. Kremann und Jul. Meyer[5] erwiesen. R. Wegscheider ergänzt nun die bisher geltend gemachten Gründe für den stufenweisen Ablauf der Verseifung der Glycerinester mit endlichen Werten der Gschw-koefff. der drei Rk-stufen durch Gründe,

1) Jahrb. Elch. **14**. 190 (1907).
2) Berl. Ber. **41**. 2417.
3) Ib. **41**. 2659.
4) W. Mon. **29**. 83, 234.
5) Jahrb. Elch. **14**. 193 (1907).

Digitized by Google

die sich aus der Betrachtung der Gesetzmäßigkeiten der Verseifungskonstt. anderer Ester ergeben. Gründe dieser Art nötigen auch, sich nicht nur auf die Annahme dreier Rkk. bei der stufenweisen Verseifung der Triglyceride zu beschränken, sondern sämtliche sieben denkbaren Rkk. zu berücksichtigen. Demnach erfolgt die Verseifung der Glycerinester stufenweise unter Bildung aller möglichen Isomeren. Wenn der durch die abgespaltene Säuremenge gemessene Gesamtverlauf der Rk. sowohl beim Triglycerid als auch bei den Diglyceriden ungefähr dem Gesetze der monomol. Rkk. gehorcht und wenn die monomol. Konstt. der Verseifung der Mono-, Di- und Triglyceride ungefähr gleich sind, so müssen die Gschw-konstt. der einzelnen Rkk. in einer, wenn auch nur recht rohen Annäherung folgende Beziehungen aufweisen: 1. Die Verseifungskonstt. der beiden Monoglyceride müssen gleich sein. 2. Die Verseifungskonst. des symmetrischen Diglycerids muß doppelt so groß sein als die der Monoglyceride und gleich der Summe der beiden Verseifungskonstt. des unsymmetrischen Diglycerids. 3. Die Summe der beiden Verseifungskonstt. des Triglycerids muß dreimal so groß sein als die Verseifungskonst. eines Monoglycerids. Das Fehlen nachweisbarer Mengen von Mono- und Diglyceriden bei der Verseifung unlsl. Glyceride im heterogenen System endlich ist keinesfalls als Beweis gegen den stufenweisen Mechanismus des Rk-verlaufes zu betrachten. Um dies wahrscheinlich zu machen, nimmt R. Wegscheider an, daß die Verseifung wasserunlsl. Glyceride nur in der wäss. Phase erfolgt, daß die Konstt. der einzelnen Verseifungsstufen den soeben für homogene Systeme dargelegten Bedingungen entsprechen und daß schließlich die Diffusionsgschw. gegen die Verseifungsgschw. sehr groß ist, so daß also die wäss. Phase stets an Triglycerid gesättigt ist. Die bisher aufgefundenen Beobachtungen lassen sich so sämtlich durch die Annahme der stufenweisen, in der wäss. Lsg. erfolgenden Verseifung unter Zugrundelegung der in homogenen Systemen gefundenen Gschw-koeff. darstellen. Insbesondere muß das ungelöst bleibende Triglycerid von Mono- und Diglyceriden frei sein, wenn die Verseifung in der wäss. Phase erfolgt.

In Fortsetzung früherer Versuche zeigt R. Kremann[1], daß sich die Ester mehrwertiger, sowie höher mol. einwertiger Alkohole leicht in Ester der Lsg-mittel umsetzen lassen, wenn dieses ein niedrig mol. Alkohol ist. Durch geringe Mengen OH-Ionen wird die Erreichung des Gleichgewichtes sehr beschleunigt. Es ergibt sich so z. B. ein Gleichgewicht zwischen Triacetin und Äthylalkohol einer-

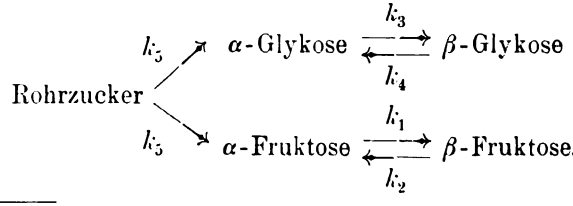
1) W. Mon. **29**. 23.

Digitized by Google

seits und Glycerin und Essigsäureäthylester anderseits, das in diesem Falle sehr stark auf seiten des Äthylesters liegt. Diese Umesterung des Triacetins erfolgt stufenweise über Di- und Monacetin. Kremann erkennt an, daß eine direkte Verseifung der Glyceride möglich ist. Allerdings wird sie in dem untersuchten System sehr zurücktreten, da die Umesterung sehr viel rascher erfolgt und die Hauptmenge des Glycerids deshalb indirekt auf dem Wege über den Äthylester verseift wird.

R. Fanto und M. J. Stritar[1] bringen eine IV. Mitteilung zur Theorie des Verseifungsprozesses und zeigen experimentell, daß bei der Fettverseifung durch wäss. KOH im heterogenen Systeme Zwischenprodukte praktisch nicht nachweisbar sind, was auch mit den Wegscheiderschen theoretischen Darlegungen übereinstimmt. Die Umwandlung von Fetten in die Äthylester unter dem Einflusse von alkoholischem Kali (Umesterung, Alkoholyse) erfolgt im homogenen System durchaus stufenweise. Die Umesterung verläuft auch im anscheinend heterogenen System praktisch stufenweise, doch bedeutend weniger ausgeprägt als im homogenen; ein rein inhomogenes System, aus den bei der Umesterung in Betracht kommenden Bestandteilen zusammengesetzt, ist wegen der durch die Ester vermittelten teilweisen Mischbarbeit der Betandteile nicht zu erzielen. Mit steigendem Wassergehalt der verwendeten alkoholischen Lauge sinkt die Umesterung und nähert sich das System mehr und mehr dem rein inhomogenen, der Rk-verlauf dem direkten.

Während man bisher die Inversion des Rohrzuckers durch verd. Säuren als den typischen Fall einer monomol. Rk. betrachtete, zeigt jetzt Julius Meyer[2], daß der Vorgang ein recht verwickelter ist, da die bei der Inversion entstehenden Produkte, die Glykose und die Fruktose, sich teilweise noch weiter umlagern und mit ihren Rk-produkten Gleichgewichte bilden, die sich durch die Mutarotation der reinen Glykose und Fruktose leicht erkennen und messend verfolgen lassen. Der Inversionsvorgang läßt sich durch folgendes Schema darstellen, in dem k die entsprechenden Gschw-konstt. bedeutet.



1) W. Mon. **29**. 299. 2) Z. physik. Chem. **62**. 59.

Digitized by Google

Wir haben es also mit Folgerkk. zu tun, die zum Teil vollständig (k_5), zum Teil aber nur unvollständig ($k_1 - k_4$) verlaufen. Zur Zeit t beträgt die Konz. des noch nicht invertierten Rohrzuckers $C_{M_5} = A \cdot e^{-k_5 \cdot t}$, wenn A die Anfangskonz. zur Zeit $t = 0$ bedeutet, während die Konz. der α-Fruktose bzw. α-Glykose durch die Gleichung

$$C_{M_1} = A \frac{k_2}{k_1 + k_2} + \frac{A}{k_1 + k_2 - k_5} \left[(k_5 - k_2) \cdot e^{-k_5 \cdot t} - k_5 \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot e^{-(k_1 + k_2) t} \right]$$

und die der β-Glykose bzw. β-Fruktose durch $C_{M_2} = A - C_{M_5} - C_{M_1}$ wiedergegeben wird. Durch experimentelle Bestimmung der Mutarotationsgschww. der Glykose und der Fruktose wurden die Konstt. k_1 bis k_4 und mit ihrer Hilfe dann aus Inversionsversuchen k_5 bestimmt. Es konnte ferner experimentell gezeigt werden, daß sich die Rohrzuckerinversion in der ersten Periode des Versuches nicht, wie bisher angenommen wird, nach der Gleichung einer monomol. Gschw-gleichung auswerten läßt, da der so berechnete Inversionskoeff. k dieser Gleichung einen Gang aufweist und von der Zeit abhängt. Aus dem Anfangspunkt der Kurve, welche dieser Koeff. k mit der Zeit beschreibt, wurde die „wahre Inversionskonst." k_5 der Rohrzuckerinversion in erster Annäherung bestimmt. Es wurde ferner gezeigt, daß die Rohrzuckerhydrolyse sich mit sehr großer Annäherung als eine einfache monomol. Rk. auffassen läßt, nachdem 4 bis 5% der Gesamtänderung der Drehung eingetreten sind. Dann fällt die wahre Inversionskonst k_5 praktisch mit dem monomol. Inversionskoeff. k zusammen. Die wahre Inversionskonst. k_5 ergab sich bei der Inversion einer 8 proz. Rohrzuckerlsg. durch 0,02 n Salzsäure bei 18° zu 0,000050, bei 25° zu 0,000150, und der Temp-quotient zu 4,5. Zum Schluß stellt Vf. noch eine Formel für die Änderung des Drehungswinkels einer birotierenden Lsg. eines Gemisches von Glykose und Fruktose auf und prüft sie an mehreren Versuchen mit genügendem Erfolge.

Das alte Problem der Mutarotation der Glukose durch Säuren und durch Basen hat C. S. Hudson[1] wieder aufgenommen. Die monomol. Mutarotation der Glukose folgt bei Ggw. von HCl-Mengen innerhalb der Konz. 0,001 bei 0,1 Mol. genau den H'-Ion-Konzz., während die OH-Ion-Menge sich nicht bemerkbar macht. In verd. sauren Lsgg. verläuft die Rk. jedoch langsamer als in neutralen. Die Hydroxylionen wirken ungefähr $40 \cdot 10^3$ mal stärker katalysierend als die Wasserstoffionen, wodurch sich der verzögernde Einfluß sehr verd. Säuren erklärt. Für die gemeinschaftliche Wirkung von H-

1) J. Am. Chem Soc. **29**. 1571.

Digitized by Google

und OH-Ionen stellt Hudson die Gleichung $k = 0{,}0096 + 0{,}258 \cdot [H^{\cdot}] + 9750[OH^{\cdot}]$ auf.

T. M. Lowry und E. H. Magson[1] haben sich auch weiterhin mit der Mutarotation des Nitrokampfers beschäftigt. Die Umwandlungsgschw. des Nitrokampfers in alkoholischer, ätherischer und eisessigsaurer Lsg. wird durch Wasser erhöht. Die Wirkung der Basen, Neutralsalze und Säuren ist versch. und zum Teil recht unregelmäßig. Durch Acetylchlorid und vor allem durch Karbonylchlorid wird die Mutarotation aufgehoben. Über die Ursachen dieser Wirkungen werden allerlei Vermutungen angestellt.

Die Kinetik einer Folgerk., der Reduktion von Chromsäure durch Oxalsäure, ist von K. Jablczynski[2] untersucht worden, nachdem sich schon versch. andere Forscher vergeblich um ihre Klarstellung gemüht hatten. Bei dieser Reduktion müssen die drei Folgerkk.:

$$Cr^{VI} \xrightarrow{k_1} Cr^{V} \xrightarrow{k_2} Cr^{IV} \xrightarrow{k_3} Cr^{III}$$

angenommen werden, von denen die beiden ersten unzweifelhaft mit endlicher Gschw. verlaufen, während bei der dritten die Wahrscheinlichkeit dafür recht groß ist. Jede der drei Stufenrkk. verläuft monomol. Die Gleichung, die sich hierbei entw. läßt, ist direkt nicht auflösbar, wohl aber graphisch. Die graphische Auflsg. ergibt, daß von diesen Folgerkk. $Cr^{V} \rightarrow Cr^{IV}$ am schnellsten verläuft, was die aktivierende Wirkung der Oxalsäure auf das Oxydationsvermögen der Chromsäure, speziell beim Äther des Indigos erklärt. Am langsamsten verläuft die Rk. $Cr^{IV} \rightarrow Cr^{III}$. Es ist darum leicht möglich, daß die Derivate des Cr^{IV} recht stabil sind. Das Verhältnis der Gschw-konstt. $k_1 : k_3$ scheint beim Variieren der Oxalsäuremenge konst. zu bleiben. Zusatz von H_2SO_4, selbst in beträchtlichen Mengen, ist ohne wesentlichen Einfluß auf den Gang der Rk.

Heterogene Reaktionen. — Die schon so häufig studierte Zers. des Wasserstoffsuperoxyds an Platin bietet noch immer neue Veranlassungen, weitere Unters. in diesem Gebiete anzustellen. J. Teletow[3] hat die H_2O_2-Zers. an Pt-Blech verglichen mit der durch kolloidales Pt bewirkten. Ebenso wie die chemische Rk-gschw. in heterogenen Systemen überhaupt nach Nernst auf Diffusionsvorgänge zurückzuführen ist, so müssen sich auch die heterogenen katalytischen Rkk. durch Diffusionsvorgänge erklären lassen. Zur Prüfung dieser Folge-

1) J. Chem. Soc. **93**. 107. 119.
2) Z. anorgan. Chem. **60**. 38.
3) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1358.

Digitized by Google

rung wurde H_2O_2 von Teletow an platinierten Platinblechen zers., nachdem sich blankes Pt als ungeeignet erwiesen hatte. Hält man die Temp., die Pt-oberfläche, das Vol. der Fl. und die Rühr-gschw. während des Versuches konst., so erhält man eine Rk. erster Ordnung. Das Platinblech läßt sich ebenso wie kolloidales Pt vergiften, aber durch Behandlung mit heißer konz. Schwefelsäure wieder regenerieren. Zusätze von Alkali wirken auf den Zerfall des Hydroperoxyds in derselben Weise wie bei den org. und anorg. Fermenten ein. Durch geringe Alkalizusätze kann die Zers. bis zu einem Maximum gesteigert werden, wobei aber die Rk-ordnung im Gegensatz zum kolloidalen Pt unverändert bleibt.

Die Zers-gschw. ist der Oberfläche des katalysierenden Platinbleches proportional und umgekehrt proportional dem Vol. der Lsg. Von der Rühr-gschw. hängt sie ebenso wie die meisten übrigen heterogenen Rkk. ab, indem sie der $^2/_3$ Potenz derselben proportional ist. Von Einfluß ist schließlich der Abstand zwischen Rührer und Platinblech. Der Temp-koeff. beträgt zwischen 25° und 55° 2,8% pro Grad und nähert sich dadurch dem Temp-koeff. der Diffusionskonstt. der starken Elektrolyten. Die Viskosität des Lsg-mittels ist ebenfalls von Einfluß auf die Rk-gschw., da eine Vergrößerung jener eine Verkleinerung dieser zur Folge hat, wenn auch nicht in dem Maße, wie es beim kolloidalen Pt der Fall ist. Der versch. Einfluß der Temp. und der Zähigkeit des Lsg-mittels auf die Zers-gschw. des H_2O_2 durch kollodiales Pt ist nach ultramikroskopischen Beobachtungen darauf zurückzuführen, daß die Eigenbewegung der kolloiden Teilchen durch Temp-erhöhung wächst, durch die größere innere Reibung des Lsg-mittels aber vermindert wird.

Teletow kommt zu dem Schlusse, daß die H_2O_2-Katalyse durch Pt-Blech durch den Diffusionsvorgang bestimmt wird, der sich in einer das feste Pt-Blech umgebenden dünnen Fl-schicht abspielt. Die Dicke δ dieser adhärierenden Fl-schicht hängt von der Rührgschw., der Viskosität des Lsg-mittels und von der Temp. ab. Bei 25° und einer Rühr-gschw. von 250 Touren berechnet sich δ zu 0,014 mm, während Henri am kolloidalen Platin 0,065 mm gefunden hatte.

Ein geringer Iridiumgehalt des Platinbleches scheint von Belang für die Aktivität des Pt zu sein. Denn Ir-freies Platin lieferte für die Gschw-konstt. zwar Werte von derselben Größenordnung, besaß aber recht wechselnde Aktivität.

Ebenfalls auf Veranlassung von G. Bredig hat E. B. Spear[1] die Zer-gschw. des H_2O_2 untersucht, wenn der entw. Sauerstoff nicht,

1) J. Am. Chem. Soc. **30**. 195.

Digitized by Google

wie bisher, in die Atm. entweicht, sondern unter einem hohen Drucke, bis 200 Atm., gehalten wird. Für diese Versuche unter erhöhtem Drucke wurde ein besonderer App. konstruiert, der die Zers. des H_2O_2 durch koloidales Pt, Pd, Ir, Au und Ag zu untersuchen erlaubte. Es ergab sich, daß die Zers-gschw. vom Drucke unabhängig ist, ein Ergebnis, das auf Grund der Nernstschen Diffusionstheorie, die ja in diesen Falle gilt, zu erwarten war.

Chromchlorür wird in saurer Lsg. durch Katalysatoren unter H_2-Entw. in Chromchlorid verwandelt nach dem Schema $2Cr^{..} + 2H^{\cdot} = 2Cr^{...} + H_2$. K. Jablczynski[1] hat diese Katalyse an Pt-Blech untersucht und findet, daß platiniertes Pt sehr energisch H_2 entw., aber auch blankes Pt wirkt noch. Er kommt auf Grund der heterogenen Gschw-konstt. zu dem Schlusse, daß die Erhöhung der katalytischen Aktivität des Pt durch Platinieren nicht allein auf der Vergrößerung der Oberfläche beruht. Die Gschw. der Zers. des $CrCl_2$ hängt, wie einige Rührversuche zeigten, hauptsächlich von der Diffusion durch die adhärierende Schicht am Pt-Bleche ab, wobei die eigentliche chem. Rk. sich unendlich schnell abspielt. Die Dicke δ der adhärierenden Schicht ergab sich bei der Rührgschw. $n = 330$ Touren zu $\delta = 0{,}051$ mm, während in andern heterogenen Systemen E. Brunner 0,034, Nernst und Merriam 0,076 und Teletow 0,014 mm gefunden hatten. Es wurden ferner neg. Katalysatoren untersucht, wobei sich zeigte, daß die giftige Wirkung des HCN 50000 mal schwächer gegen platiniertes (Pt-Mohr) als gegen kolloidales Pt war.

Zwischen der Rührgschw. und der Rk-gschw. in heterogenen Systemen hatte man bisher die Beziehung $\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^x$ angenommen, wo k die Gschw-konstt. und r die Anzahl der Umdrehungen sind. K. Jablczynski[2] prüft nun die Schlußfolgerung, welche Brunner und Tolloczko aus dem Auftreten des Wertes $x = 0{,}91$ gezogen hatten, daß nämlich zwischen Rk- und Rührgschw. einfache Proportionalität herrsche. Es wurde die Auflsg. von Marmor in Salzsäure, von Zink in Salzsäure und von Wasserstoffsuperoxyd an Platinblech von neuem untersucht. Unter gleichen Versuchsbedingungen verhielten sich die Werte von x hierbei wie 0,93; 0,55 : 0,28. Hieraus wird geschlossen, daß $x = 1$, also einfache Proportionalität zwischen k und r, nur beim Auflösen von glatten, festen Stoffen auftritt, daß

1) Z. physik. Chem. **64**. 748; Anz. Akad. Wiss. Krakau **1908**. 398; Abhandl. Krakauer Akad. **48**. A. 75.

2) Anz. Akad. Wiss. Krakau **1908**. 620.

Digitized by Google

bei rauhen Stoffen aber die Rührgschw. schneller wächst als die Rk-gschw.

Die Erklärung läßt sich auf Grund der Nernstschen Diffusionstheorie geben. Durch das Rühren wird die Dicke der adhäsierenden Fl-schicht vermindert, und zwar erfolgt diese Abnahme der Dicke an glatten Flächen leichter als an rauhen.

Über die periodische Kontaktkatalyse des H_2O_2 durch Hg war hier schon früher kurz[1] berichtet worden. A. von Antropoff bringt jetzt[2] die ausführliche Unters. über diese pulsierende Erscheinung. Mit Hilfe eines sehr geschickt aufgebauten App. wurde sowohl der Rk-verlauf, d. h. die periodische Entw. des O_2, als auch der Potentialverlauf aufgezeichnet. Es ergab sich dabei, daß ein Zusatz von Natriumacetat zu dem normal pulsierenden System $Hg—H_2O_2$ den Übergang in stetige Aktivität bewirkt. Zusatz von KNO_3 bewirkt die Bildung von Spitzen in der O_2-Kurve, Zusatz von Essigsäure Absterben des Pulses und der Katalyse. Zusatz von Essigsäure in Ggw. von Nitrat bewirkt eine sich steigernde Katalyse, intensiven Puls mit Spitzenbildung oder Durchgehen der Rk. ohne Katalyse. Zwischen den Existenzgebieten des gewöhnlichen Pulses in neutraler Lsg. und des Pulses in saurer Lsg. liegt ein Gebiet, in dem die Haut, die sich auf dem Hg gebildet hat, stabil ist. Beim Überschreiten dieses Gebietes nach beiden Seiten hin wird die Haut gelöst und es tritt Puls oder überhaupt Aktivität ein. Die Auflsg. der Haut wird durch Zusatz von Essigsäure allein nicht hervorgerufen, wohl aber in Ggw. von Nitrat. Die Grenzen dieses Gebietes stabiler Haut rücken einander immer näher mit Vergrößerung der zugesetzten Nitratmenge. Ist bei einem normalen Puls viel Nitrat zugegen, so kann dieses Gebiet überhaupt verschwinden, so daß Zusatz von Essigsäure direkt einen Puls mit sehr stürmischer Gasentw. hervorruft. Ausgezeichnet ist diese Form des Pulses durch eine dichte, dunkelbraune Haut. Diese entw. sowohl bei ihrer Lsg. als auch besonders bei ihrer Bildung, welche meist von einem Punkte aus sich verbreitend geschieht, an den Rändern stürmisch in besonders großen Blasen O_2. Die O_2-Kurven dieses Pulses zeigen meist ein Maximum am Anfang und eines am Ende der Aktivität.

Die Hautsubstanz, die sich durch Einwirkung des H_2O_2 auf das Hg bildet, ist ein Peroxyd, und zwar hält v. Antropoff[3] den

1) Jahrb. Elch. **13**. 140 (1906).
2) Z. physik. Chem. **62**. 513.
3) J. pr. Chem. (2) **77**. 273.

Digitized by Google

Stoff nicht für Merkuriperoxydat HgO_2, das man durch geeignete Einwirkung von H_2O_2 auf Hg erhalten kann, sondern für Merkuroperoxydat Hg_2O_2.

Die bei der pulsierenden Rk. erhaltenen Potentiale $\pi_{(H_2O_2-Hg)}$ sind (Kalomel = —0,560) in den äußersten Fällen

	Maximal	Minimal
Aktiv	—0,734	—0,844
Inaktiv	—0,841	—0,968.

Das Hg der pulsierenden Rk. ist stets Kathode gegen die Kalomelelektrode. Alkali macht das Potential der Lsg. positiver, also das Hg unedler. Säure wirkt entgegengesetzt.

Im Normalpuls laufen O_2-Kurve und Galvanometerkurve nahezu parallel. Bei Essigsäure- und Nitratzusatz fällt das Maximum der G-Kurve mit einem Minimum der O_2-Kurve zusammen, während den Maximis der letzteren Mittelwerte der G-Kurven entsprechen.

Im zweiten Teile seiner Unters. stellt v. Antropoff fest, daß die Katalyse des H_2O_2 durch eine Hg-Oberfläche unter den Bedingungen der pulsierenden Katalyse nur beim Vorhandensein von Hautsubstanz stattfindet. Die O_2-Entw. erfolgt nur an den Grenzlinien der Haut. Das Verschwinden dieser Haut erfolgt durch Auflsg. Bei der pulsierenden Rk. ist das Zerreißen der Haut eine notwendige Vorbedingung für den Eintritt der Aktivität.

Im letzten Teile zeigt dann v. Antropoff, daß der elektrische Wid. während der pulsierenden Rk. konstant ist, daß die G-Kurven daher die Änderungen der EMK darstellen. Die G- bzw. Potentialkurve steigt und fällt proportional der Oberflächengröße des blanken Hg. Die O_2-Entw. ist annähernd proportional der Grenzlinienlänge zwischen blankem und mit Haut bedecktem Hg.

Zum Schluß wird eine Theorie der pulsierenden Katalyse aufgestellt. Die Bildung der Haut ist das Ausfallen eines Niederschlages (vermutlich Hg_2O_2), nachdem durch Oxydation genügend Hg-Ionen in Lsg. gegangen sind. Die Haut zerreißt durch das Auftreten mechanischer Spannungen. Die Auflsg. der Haut ist eine Folge ihres Zerreißens, indem an den Grenzlinien zwischen blanker und mit Haut bedeckter Oberfläche elektrische Lokalströme entstehen, welche kathodisch die Haut auflösen und anodisch O_2-Gas entw. Die Quecksilber-Wasserstoffperoxydkatalyse der pulsierenden Rk. ist also eine intermittierende Elektrolyse des Wasserstoffsuperoxyds.

Diese pulsierende Katalyse bietet nun auch, wie G. Bredig und E. Wilke[1] zeigen, gewisse Analogien zu physiologischen pul-

1) Biochem. Z. 11. 67.

Digitized by Google

sierenden Erscheinungen, vor allem zu Reizungen des Muskels durch mechanische, chem. oder elektrische Reize. Auch die pulsierende Katalyse des H_2O_2 durch Hg läßt sich durch elektrische Reize beeinflussen. Die Vff. zeigen dies, indem sie sowohl in das Hg wie auch in das H_2O_2 eine Elektrode einführen. Das durch eine bestimmte OH-Ionenkonz. schwingungsfähig gemachte System wird nun durch Gleichstrom, intermittierenden Gleichstrom und durch Wechselstrom von genügend geringer Frequenz elektrisch gereizt, wodurch Pulsationen der O_2-Entw. hervorgerufen werden. Die Analogie zwischen dieser elektrisch gereizten H_2O_2-Katalyse und den Muskelreizungen ist vielleicht größer, als man auf den ersten Blick annehmen möchte.

Nachdem sich A. Hantzsch in Gemeinschaft mit E. Pinoff, J. A. Lloyd und T. S. Moore schon früher mit der Rk-gschw. in dem heterogenen System fest-gasförmig beschäftigt hatte, hat er diese Unterss. über die Absorptionsgschww. jetzt mit G. Wiegner[1] wieder aufgenommen. Es wurde gemessen, wie groß die Vol- oder die Druckabnahme ist, die NH_3 oder HCl durch feste Säuren oder Basen innerhalb bestimmter Zeiten erleiden. Der frühere Befund konnte bestätigt werden, daß die Addition von absolutem NH_3- bzw. HCl-Gas an feste Säuren bzw. Basen unter gewissen Versuchsbedingungen mit großer Annäherung nach einer Gleichung erster Ordnung verläuft; doch ist es nicht möglich, aus der Größe der Absorptionskonstt. einen sichern Schluß auf die Größe der Affinitätskonstt. zu ziehen, vielmehr hängt die Größe der ersteren in komplizierter Weise von einer Menge störender Faktoren ab. Auf die Ableitung der Gleichungen aus der Nernstschen Theorie mußte, da die Bedingungen des Systems recht komplizierte sind, verzichtet werden. Daß die Rkk. im verd. NH_3- bzw. HCl-Gas in äquimol. Menge nach einer Gleichung zweiter Ordnung verlaufen, ist nur für eine beschränkte Anzahl von Rkk. richtig. Der Unterschied der Absorptionsgschww. zwischen echten Säuren bzw. Basen und Pseudosäuren bzw. Pseudobasen ist nicht derart, daß erstere durchweg Konstt., letztere durchweg „Inkonstanten“ geben; vielmehr sind Gänge, wie sie für die Pseudoformen charakteristisch sein sollten, auch meist für echte Säuren unvermeidlich, wohingegen auch viele Pseudosäuren innerhalb der Fehlergrenzen Konstt. ergaben. Der Unterschied ist keineswegs so, daß sich darauf eine sichere Diagnose gründen ließe.

Die Wirkung hochgespannter Wechselströme auf die Zers. des H_2O_2 durch kolloidales Pt hat A. Lebedew[2] untersucht, indem er

1) Z. physik. Chem. **61**. 475. 2) Bull. soc. chim. (4) **3**. 56.

Digitized by Google

einen Induktionsstrom mittels Pt-Elektroden durch eine reagierende Lsg. von H_2O_2 und Bredigschem kolloidalem Pt hindurchschickte. Der hindurchgehende Strom bewirkt eine Abnahme der Rk-gschw., was Vf. durch eine Veränderung der Oberfläche der katalysierenden Pt-Teilchen durch den Strom zu erklären sucht.

Auflösungsgeschwindigkeit. — Die Gschw. der Auflsg. fester Stoffe ist durch die Diffusionsgschw. der gelösten Teile von dem sich auflösenden Kristall weg in die umgebende verd. Lsg. bestimmt und wird durch die Gleichung $\frac{dx}{dt} = O \cdot K(C-c)$ wiedergegeben, wo O die Oberfläche, $C-c$ den Konz-unterschied zwischen der gesättigten und der zurzeit vorhandenen Lsg. und K eine Konst. bedeutet, die von der Diffusionskonst. und der Dicke der Diffusionsschicht abhängt. Es ist nun von versch. Seiten[1] geäußert worden, daß sich auch die Gschw. der Kristallisation übersättigter Lsgg. diesen heterogenen Rk-gschw-gleichungen fügen muß. Zur Entscheidung dieser Frage bringt R. Marc[2] experimentelles Material. In einem Gefäß mit übersättigter Kaliumsulfatlsg. von 0° werden sehr viele kleine K_2SO_4 mit konstanter, aber sehr variierbarer Gschw. umhergewirbelt. Von Zeit zu Zeit wird die Konz. der Lsg. durch Herauspipettieren durch einen Wattepfropf und Eindampfen bestimmt. Durch Erhöhung der Rührgschw. wird die Dicke der an den Kriställchen adhärierenden Schicht vermindert und die Diffusionsgschw. erhöht. Von 300 Touren an übt die Rührgschw. keinen Einfluß mehr aus. Die Kristallisationsgschw. scheint der Oberfläche der Kristalle angenähert proportional zu sein. Der Rk-verlauf läßt sich unerwarteterweise nicht durch eine Formel erster, wohl aber recht gut durch eine solche zweiter Ordnung wiedergeben. Der Temp-quotient wurde angenähert zu 1,6 für 10° festgestellt. Nach R. Marc scheint es also möglich zu sein, die Kristallisationsgschw. unabhängig von der Diffusionsgschw. zu messen.

J. Andrejew[3] bringt seine hier bereits[4] besprochene Unters. über die Wachstums- und Auflsg-gschw. der Kristalle noch einmal ausführlich.

Ebenfalls mit der Auflsg. von Kristallen hat sich G. Gaillard[5] beschäftigt. Abweichend von den üblichen Methoden bestimmt er

1) Jahrb. Elch. **14**. 200 (1907).
2) Z. physik. Chem. **61**. 384.
3) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**. 397.
4) Jahrb. Elch. **14**. 201 (1907).
5) C. r. **146**. 1020.

Digitized by Google

die Zeit, die eine bestimmte Gewichtsmenge Salz in einem Lsg-mittel bei bestimmter Rührung bis zur vollständigen Auflsg. braucht. Er findet zwischen dieser Auflsg-zeit einerseits und der Säure und dem Metall des Salzes anderseits Beziehungen und möchte daher den Begriff der „Chemiochronizität" einführen, der für jedes Element charakteristisch sein soll. Die Kenntnis der früheren Arbeiten auf diesem Gebiete hätte dem Vf. viele Mühe und dem Leser einen ebenso neuen wie überflüssigen Begriff gespart.

Katalytische Reaktionen. — Einen neuen Namen für eine alte Erscheinung möchte A. Colson[1] einführen. Aus einer Lsg. von weißem Phosphor in Terpentinöl scheidet sich beim Stehen an der Luft ein Stoff von der Zus. $H_3PO_4(C_{10}H_{16}O_3)_2$ ab. Die Oxydation des Terpentinöls erfolgt in Abwesenheit des P nicht, so daß dieser als Katalysator zu betrachten ist. Da sich aber der Phosphor bei diesem Vorgange selbst verändert, so bezeichnet Colson die Erscheinung als „Semikatalyse". Es liegt indessen nur eine mehr oder weniger vollständig gekoppelte Rk. vor, für die ein neuer Name völlig überflüssig ist. Phosphor autoxydiert sich unter Ozonbildung, und das Ozon tritt sofort mit dem Terpentinöl in Rk.

Die Verseifung der org. Ester hat sich noch immer der alten Beliebtheit in theoretischer und experimenteller Hinsicht zu erfreuen. So hat J. Stieglitz mit mehreren Mitarbeitern Studien über diese Katalyse unternommen und Ester und Iminoäther untersucht. Stieglitz studiert zuerst[2] die Verseifung des Methyliminobenzoats, das in reinem Wasser im wesentlichen nach der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot C(NH)OCH_3 = C_6H_5CN + CH_3OH$$

zersetzt wird, in zweiter Linie, aber nur sehr gering, nach

$$C_6H_5 \cdot C(NH)OCH_3 + H_2O = C_6H_5COOCH_3 + NH_3.$$

Durch Zusatz von Säuren wird diese zweite Rk. stark beschleunigt und findet in saurer Lsg. fast ausschließlich statt. Nun sind die Iminoäther basische Ester, so daß bei Ggw. von Säure für die Verseifung versch. Molekülgattungen in Frage kommen können, nämlich der undiss. Iminoester, das Kation des mit der katalysierenden Säure sich bildenden Salzes und schließlich die Hydroxylverb. des Iminoesters, die aus dem Salze durch Hydrolyse entsteht. Stieglitz stellt für diese drei Möglichkeiten die kinetischen Gleichungen auf, welche dann die Hydrolysenkonstt. der Iminoester enthalten.

1) C. r. **146**. 817.
2) Am. Chem. J. **39**. 29.

Digitized by Google

Diese Hydrolysenkonstt. wurden sorgfältig bestimmt. Bei der Prüfung der Gschw-gleichungen ergab sich, daß als reagierende Molekülgattung nur das Kation $C_6H_5 \cdot C(NH_2)OCH_3$ in Frage kommt, und daß die Menge dieses Kations mit der Konz. der zugesetzten Säure anwächst. Demnach wird die Konz. der einen reagierenden Molekülgattung durch die katalysierende Säure beeinflußt, und der Katalysator vermag, wenigstens in diesem besonderen Falle, das Gleichgewicht zu verschieben. Stieglitz will den hier dargelegten Rk-mechanismus auch auf die Verseifung der einfachen neutralen Säureester anwenden, die sich nur graduell von den basischen Iminoestern unterscheiden.

Die Verseifung der Iminoester durch Basen, die nach der Gleichung $RC(NH)OR_1 = RCN + R_1OH$ verläuft, wird durch Basen beschleunigt und Stieglitz[1] macht es wahrscheinlich, daß auch hier ein Ion des Iminoesters beteiligt ist, und zwar ein Anion, so daß die Iminoester amphoter auftreten können. Neben dieser Rk. sollen sich in reinem Wasser aber auch die undiss. Ester nach der Gleichung für basische Verseifung aufspalten können, so daß sich gegebenenfalls drei Verseifungsvorgänge mit spez. Gschw-konstt. nebeneinander abspielen können.

Bei versch. Iminoestern ist die Rk-gschw. um so größer, je schwächer basisch der Ester ist. In folgender Tabelle ist K die Gschw-konst. des Esterions und k die Affinitätskonst. des Esters

Ester	$K \cdot 10^5$	$k \cdot 10^{-9}$
Äthylimino-m-nitrobenzoat . .	3200	1,1
Methyliminobenzoat	577	4,8
Äthyliminobenzoat	377	11,0
i-Butyliminobenzoat	350	12,5
i-Amyliminobenzoat	349	16,8
Äthylimino-β-naphtolat	251	7,9
Äthylimino-p-tolylat	175	19,7

Bei der Übertragung der bei der Katalyse der Iminoäther erhaltenen Ergebnisse auf die Verseifung der gewöhnlichen Ester, die ja völlig neutral reagieren, nimmt Stieglitz an, daß ein Sauerstoffatom des Esters vierwertig fungiert und die Elemente des Wassers addiert. Dieses, allerdings nur in sehr geringer Menge auftretende Produkt hat amphoteren Charakter und diss. sowohl unter Kationen- wie auch unter Anionenbildung:

1) Am. Chem. J. **39**. 166, 402.

Digitized by Google

$$CH_3CO\overset{\diagup OH}{\underset{\diagdown H}{O}}C_2H_5 \rightleftarrows CH_3CO\overset{\diagup OH'}{O}C_2H_5 + H^{\cdot}$$

$$CH_3CO\overset{\diagup OH}{\underset{\diagdown H}{O}}C_2H_5 \rightleftarrows CH_3CO\underset{\diagdown H^{\cdot}}{O}C_2H_5 + OH'.$$

Durch Zusatz einer Base wird im ersten Falle $H^{\cdot}$-Ion verbraucht, also die Konz. des Esteranions vermehrt, durch Zusatz von Säure wird im zweiten Falle die Konz. des Esterkations vermehrt. Die bei der Verseifung in Rk. tretenden Stoffe sind dann diese Ionen:

$$CH_3CO\overset{OH'}{O}C_2H_5 = CH_3COO' + C_2H_5OH$$

$$CH_3CO\overset{\diagdown H^{\cdot}}{O}C_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + H^{\cdot} + C_2H_5OH.$$

Diese Auffassung der sauren Verseifung haben schon H. Euler u. A. entw., ohne daß jedoch bisher ein exakter Beweis dafür geliefert worden wäre. Auch die Heranziehung der bei den Iminoestern gemachten Beobachtungen auf diesen Fall scheint nicht ganz einwandfrei zu sein. Ob schließlich die Auffassung Stieglitz' der alkalischen Esterverseifung, die zweifellos neu ist, einen Vorzug vor der alten $CH_3COOC_2H_5 + OH' = CH_3COO' + C_2H_5OH$ bietet, hat der Berichterstatter nicht einsehen können. Es fehlt auch hier noch immer der direkte Beweis, der durch einen Analogieschluß nicht ersetzt werden kann.[1]

Das experimentelle Material zu den Stieglitzschen Arbeiten haben J. H. Derby[2], W. McCracken[3] und H. J. Schlesinger[4] geliefert.

Auf die Diskussion zwischen J. Stieglitz und S. F. Acree über die Priorität der oben entw. Anschauungen kann hier nur verwiesen werden.[5]

Die Verseifung des Ameisensäureäthylesters durch Wasser in Ggw. von Säuren als Katalysatoren hat A. Lapworth[6] untersucht, und zwar in Acetonlsg. in Ggw. von bestimmten Mengen Wasser. Es ergab sich, daß die Gschw. der Esterverseifung (es wurde allerdings nur die Anfangsgschw. gemessen) von der Konz. des Wassers

1) Vgl. auch die kritischen Erörterungen Bodensteins, Z. f. Elektroch. **15**. 410 (1909).

2) Am. Chem. J. **39**. 437.

3) Ib. **39**. 586.

4) Ib. **39**. 719.

5) Ib. **39**. 145, 402, 513.

6) Proc. Chem. Soc. **24**. 100.

Digitized by Google

ziemlich unabhängig ist. Lapworth zieht aus diesem allerdings überraschenden Ergebnis den Schluß, daß die oben dargelegte Verseifungstheorie von Stieglitz falsch ist, da nach dieser die Verseifungsgschw. der Konz. des Wassers proportional sein sollte. Diesen Einwand nimmt A. Lapworth[1] aber selbst zurück, da das Wasser das Medium möglicherweise so beeinflußt, daß eine Verminderung der Rk-gschw. infolge der erhöhten eigenen Konz. und der veränderten Ionisation der katalysierenden Säure gerade kompensiert wird.

Ebenso wie bei der Verseifung des Ameisensäureäthylesters findet A. Lapworth in Gemeinschaft mit E. Fitzgerald[2] auch bei der Verseifung des Methylacetats in Aceton, daß die Anfangsgschw. der Hydrolyse von der Wasserkonz. zwischen 4 und 30 % ziemlich unabhängig ist. Anderseits ist die Gschw. der Esterbildung in Aceton oder Äther kurze Zeit der Alkoholkonz. proportional, während sie der Wasserkonz. umgekehrt proportional ist, entsprechend der kinetischen Gleichung $\frac{dx}{dt} = k\frac{[\text{Alkohol}][\text{Essigsäure}]}{[\text{Wasser}]}$. Die Vff. schließen daraus, daß die Verseifungsgschw. eines Esters zwar der Wasserkonz. proportional ist, daß dieselbe aber, wie oben schon vermutet wurde, durch den Einfluß des Wassers auf das Medium und auf die Ionisation der katalysierenden Säure verkleinert wird. Während aber kleine Wassermengen die Gschw. der Esterbildung in Alkohol sehr merklich verkleinern, übt Alkohol auf die Esterverseifung in Aceton einen nur sehr geringen Einfluß aus.

E. Fitzgerald und A. Lapworth[3] führen dann weiter aus, daß die Gschw. der Bildung und Verseifung der Ester durch H-Ionen katalytisch beschleunigt wird, daß aber Wasser diese katalytische Wirkung beeinträchtigt. Diese hemmende Wirkung des Wassers bei chem. Rkk. zeigt A. Lapworth[4] an der Bromierung des Acetons, an der Umlagerung der Hydrazobenzols in Benzidin und an der Zers. des Diazoessigsäureäthylesters. Zur Erklärung dieser Beeinflussung der katalytisch wirksamen H-Ionen durch Wasser nehmen Fitzgerald und Lapworth an, daß sich Wasser und Wasserstoffion zu einem Hydroxoniumion H_3O^+ vereinigen, das katalytisch unwirksam ist. Es besteht also ein Gleichgewicht $[H_3O^+] \rightleftarrows [H^+] + [H_2O]$, das durch Erhöhung der Wasserkonz. zugunsten der katalytisch unwirksamen Hydroxoniumionen verschoben wird. Ebenso wie Wasser vermögen

1) Ib. **24**. 152.
2) Ib. **24**. 153.
3) Proc. Chem. Soc. **24**. 274; J. Chem. Soc. **93**. 2163.
4) Ib. **24**. 275; Ib. **93**. 2187.

Digitized by Google

auch häufig andere Lsg-mittel auf die H-Ionen einzuwirken, entsprechend ihrem „Wasserwerte".

Die weiteren theoretischen Ausführungen Lapworths erinnern in vielen Punkten an die hier schon früher[1] besprochenen Ansichten von H. Goldschmidt und O. Udby, die er allerdings einige Male heftig bekämpft, bei denen wir aber die „antikatalytische" Wirkung des Wassers auch schon antreffen. Die theoretischen Ausführungen von Lapworth, die hier nur andeutungsweise wiedergegeben werden, stehen nicht entfernt auf der Höhe seines experimentellen Materials, das eine recht erfreuliche Bereicherung der chem. Kinetik ist.

Gemeinschaftlich mit E. Barrett hat A. Lapworth[2] auch den Einfluß von Säuren und Basen auf die Gschw. der Bildung des Acetoxims untersucht. Die Bildungsgschw. des Acetoxims aus $^1/_{40}$n Aceton- und Hydroxylaminlsg. ist bei 0° sehr gering, wird aber durch Alkali sehr beschleunigt, und zwar proportional der Konz. des Alkalis. Auch durch Salzsäure wird die Bildungsgschw. des Oxims erhöht und zwar bis zu einem Maximum bei 0,5n HCl, worauf bei etwas mehr als 1n HCl ein ziemlich konstanter Wert erreicht wird. Die Vff. nehmen an, daß die H-Ionen in der Lsg. sich mit dem Keton zu einem Komplex vereinigen: $(CH_3)_2CO + H^{\cdot} \rightleftarrows (CH_3)_2COH^{\cdot}$, und daß dieses Komplexion sich dann mit dem Hydroxylamin zu einem substituierten Hydroxylammoniumion zusammenlagert: $(CH_3)_2COH^{\cdot} + NH_2OH \rightleftarrows (CH_3)_2C\langle^{OH}_{H_2NOH^{\cdot}}$.

Mit dem Verhalten der Trichloressigsäure bei der Esterbildung hat sich A. Kailan[3] beschäftigt. Bei der Unters. der Veresterungsgschw. der Mandelsäure hatte er die Beobachtung gemacht, daß in auffallendem Gegensatz zu der durch HCl beschleunigten Rk. auf die ohne Katalysator erfolgende Veresterung — die sogenannte direkte Esterbildung — Wasser nur eine schwach verzögernde Wirkung ausübt. Es sollte nun der Wassereinfluß auf die direkte Esterbildung, auf die Selbstveresterung, auch bei einer anderen Säure bestimmt werden, und es wurde dazu die Trichloressigsäure gewählt, die nach H. Goldschmidt bereits bei 25° mit gut meßbarer Gschw. verestert. Dabei zeigte sich die sehr auffallende Erscheinung, daß Wasserzusatz hier nicht nur keine verzögernde Wirkung ausübt, sondern die Rkgschw. unter gewissen Bedingungen sogar zu vergrößern vermag. Kailan fand, daß Wasserzusatz bis zu ca. 4 Mol. pro Liter keine

1) Jahrb. f. Elektroch. **14**. 181 (1907).
2) Proc. Chem. Soc. **23**. 307; J. Chem. Soc. **93**. 85.
3) Monatshefte f. Chemie **29**. 799.

Digitized by Google

verzögernde Wirkung auf die ohne Katalysator erfolgende Selbstveresterung der Trichloressigsäure ausübt, und daß die nach der Gleichung für bimol. Rkk. berechneten Konstt. in den einzelnen Versuchsreihen im allgemeinen keinen ansteigenden Gang zeigen und zwischen Anfangskonzz. der CCl_3COOH von 0,14 bis 0,7 und des Wassers von 0,1 bis 2,0 Mol. im Liter angenähert den gleichen Wert behalten, bei Wasserkonzz. von mehr als 2 Mol. aber größer werden.

Es wurde ferner die Wirksamkeit der $CCl_3 \cdot COOH$ als Katalysator für die Veresterung der Hydrozimtsäure sowohl in wasserarmem, als auch in wasserreicherem Alkohol untersucht und gefunden, daß der verzögernde Einfluß des Wassers zwar im Vergleich zu den bei Benutzung von HCl als Katalysator beobachteten Erscheinungen auffallend klein, aber doch noch deutlich merkbar ist.

Es wurde ferner die Veresterungsgschw. der Trichloressigsäure mit HCl als Katalysator sowohl in wasserarmem als auch in wasserreicherem Alkohol gemessen und eine empirische Formel aufgestellt, welche die Konstt. als Funktionen vom H_2O-Gehalt des Alkohols und von der Salzsäurekonz. darstellt. Es ist

$$\frac{1}{k} = 6{,}554 + \frac{4{,}850}{c} + \frac{0{,}0985}{c^2} + \left(-40{,}15 + \frac{35{,}39}{c} - \frac{0{,}9550}{c^2}\right) w + \left(-16{,}90 + \frac{12{,}98}{c} - \frac{1{,}259}{c^2}\right) w^2,$$

wo w der Wassergehalt von 0,07 bis 0,13 und c die Salzsäurekonz. von 0,16 bis 0,67 ist. Wasserzusatz übt hierbei einen viel schwächer verzögernden Einfluß aus als bei den übrigen bisher[1] unter Anwendung des gleichen Katalysators untersuchten Säuren.

Das Verhältnis der Gschw-konstt. mit HCl und mit CCl_3COOH als Katalysatoren ist ein ganz versch., je nachdem Hydrozimtsäure oder Trichloressigsäure selbst verestert wird, und ist im ersteren Falle in Alkohol von 0,1 Mol. H_2O pro Liter rund viermal größer als im zweiten Falle.

Alle diese Tatsachen stehen mit der Annahme einer einfachen H-Ionkatalyse im Widerspruch und lassen auch — zumal mit Rücksicht darauf, daß der Wassereinfluß so weitgehend von der Natur der zu veresternden Säure abhängig ist — erkennen, daß die Verhältnisse wesentlich komplizierter sind, als nach der Goldschmidtschen Hypothese zu erwarten wäre, wonach ein Wasserstoff-Alkohol-

1) Jahrb. Elch. **14**. 185. (1907).

Digitized by Google

Komplexion das wirksame Zwischenprodukt wäre und die Rk-gschw. der Konz. des letzteren proportional sein müßte.

Zum Schluß wird gezeigt, daß ein Zusatz des Äthylesters der Trichloressigsäure keinen merklich verzögernden Einfluß auf die ohne Katalysator erfolgende Veresterung dieser Säure ausübt und der genannte Ester in sehr wasserarmem Alkohol nicht merklich verseift wird, wohl aber in wassereicherem, und zwar sowohl unter dem Einflusse von Trichloressigsäure selbst, als auch unter dem von HCl — im letzteren Falle etwa 100 mal rascher als im ersteren bei gleicher Katalysatorkonz. — und daß bei weiter vorgeschrittenem Umsatz die Wiederverseifung neben der Veresterung bereits in Betracht kommt.

Im Verein mit mehreren Schülern hat J. K. Phelps[1] in einer Reihe von kürzeren Unterss. die Esterifizierung der Malonsäure, Cyanessigsäure, Benzoesäure und Bernsteinsäure und ihre Abhängigkeit von versch. Zusätzen bearbeitet. Die Unterss. bieten nur wenig quantitatives Material. Es wurde in einem besonderen App. Alkoholdampf mit HCl oder mit HBr in die Säuren eingeleitet, die mit $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, H_2SO_4 versetzt waren. Zusätze von H_2SO_4 und $HCl + ZnCl_2$ erhöhen die Esterifikationsgschw. Es wurde ferner festgestellt, daß Zusatz von $HBr + ZnBr_2$ nicht so gut wirkt wie $HCl + ZnCl_2$, außerdem wird durch die Bromide die sekundäre Bildung von Äthylbromid befördert. Bei Zusatz versch. Mengen $HCl + ZnCl_2$ war die Esterausbeute umgekehrt proportional der Menge des gebildeten Äthylchlorids. Hieraus geht hervor, daß die Esterbildung nicht über intermediär entstandenes Äthylchlorid geht. Die katalytische Wirkung der sauren Sulfate von K, Na, NH_4, Pyridin und Anilin ist schwächer als die der Schwefelsäure selbst. Während aber $NaHSO_4$ nur wenig schwächer ist als freie H_2SO_4, wirken saures Pyridin- und Anilinsulfat merkwürdigerweise nur sehr wenig. Versetzt man die zu esterifizierende Säure bei Anwendung von Alkoholdampf und Salzsäure mit versch. katalysierenden Chloriden, so wirkt $ZnCl_2$ am besten von allen, ihm nahe kommt $CuCl_2$ und $SnCl_4$, ferner $BiCl_3$, $SbCl_3$ und $HgCl_2$. Größere Mengen von $CaCl_2$ wirken hemmend, wahrscheinlich durch die Bildung von Alkoholaten.

A. Reychler[2] wendet bei der Esterifikation als sehr wirksame Katalysatoren Sulfosäuren an. Mit Hilfe der Kampfersulfosäure als Katalysator konnte er so eine Anzahl schwieriger darzustellender Ester erhalten.

1) Am. J. Science Sill. (4) **26**. 243, 253, 257, 264, 275, 281, 290, 296.
2) Bull. Soc. Chim. Belge **21**. 428.

Digitized by Google

J. J. Sudborough hat gemeinschaftlich mit J. M. Gittins die Esterifikationskonstt. org. Säuren weiter untersucht[1] und sich diesmal den normalen Fettsäuren zugewendet.[2] Es wurden die Veresterungskonstt. mit Methylalkohol bei 15° bestimmt.

Ameisensäure	1124	Caprylsäure	54,6
Essigsäure	104	n-Nonylsäure	53,6
Propionsäure	91,9	Caprinsäure	51,8
n-Buttersäure	50	Laurinsäure	52,9
n-Valeriansäure . . .	53,6	Myristinsäure	52,5
Capronsäure	51,5	Palmitinsäure	49,7
n-Heptylsäure	52,5	Stearinsäure	53,7

Die Alkyle wirken demnach der Ameisensäure gegenüber hemmend auf die Veresterungsgschw. ein, während die Länge der Radikale von der Buttersäure an aufwärts ohne weitere Wirkung ist.

Einige Studien über Esterifizierung und über das Viktor Meyersche Esterifizierungsgesetz rühren von M. A. Rosanoff und W. L. Prager[3] her. Das Viktor Meyersche Esterifikationsgesetz wird von den Vff. in folgender Form wiedergegeben: „Wenn in einer substituierten Benzoesäure beide der Carboxylgruppe benachbarten Wasserstoffatome durch Radikale ersetzt sind, so kann diese Säure nicht mittels Alkohol und Säure verestert werden.“ In dieser krassen Form hat Viktor Meyer aber sein „Gesetz“ durchaus nicht aufrecht erhalten, und er spricht später nur von Rk-erschwerungen, die sich bei derartigen disubstituierten Benzoesäuren sowohl beim Verestern wie beim Verseifen bemerkbar machen. Der Grund für diese Rk-erschwerungen wurde bekanntlich in sterischen Hinderungen gesucht. Rosanoff und Prager suchen nun die Viktor Meyersche Esterifikationsregel durch kinetische Messungen quantitativ zu begründen. Die versch. disubstituierten Benzoesäuren wurden ohne Katalysator in wasserfreiem Alkohol verestert, und zwar bei der Siedetemp. des Anilins 183°. Neben den Gschw-konstt. k der Veresterung wurden auch die Gleichgewichtskonstt. $K = \frac{[\text{Ester}]\,[\text{Wasser}]}{[\text{Alkohol}]\,[\text{Säure}]}$ bei dieser Temp. gemessen (Tabelle S. 247).

Die Vff. kommen zu dem Schluß: Aromatische Säuren, in denen eine oder beide Stellungen neben dem Carboxyl durch substituierende Gruppen eingenommen werden, verbinden sich mit Alkoholen langsamer, aber nicht in geringerem Umfang als anders konstituierte

1) Jahrb. Elch. **14**. 185 (1907).
2) Proc. Chem. Soc. **24**. 14; J. Chem. Soc. **93**. 210.
3) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1895 (1908).

Digitized by Google

Säure	K	k
Essigsäure	4,0	0,000 61 (Zimmertemp.)
1—2—4—6-Trichlorbenzoesäure . .	0,105	0,031
1—2—4—6-Tribrombenzoesäure . .	0,42	0,088
1—2—3—5- „ „ „ „ . .	0,12	0,37
1—3—4—5- „ „ „ „ . .	0,30	0,90
Benzoesäure	0,40	0,63.

Säuren. Dieses Ergebnis ist aber nicht neu. Wenn es Viktor Meyer auch nicht in dieser Form ausgesprochen hat, so hat er es doch schließlich auch erkannt. Rosanoff und Prager glauben ferner, das Massenwirkungsgesetz in eine Form gebracht zu haben, die es gestattet, das Vol. der Rk-gemische zu berücksichtigen, und die manches Mißverständnis in der chem. Kinetik ausschließen wird. Diese „neue Form" des Massenwirkungsgesetzes unter Berücksichtigung des Rk-vol. kommt aber auf sehr drollige Weise zustande. Denn während man unter der Konz. $(a-x)$ bisher allgemein die in der Vol-einheit enthaltene Menge der reagierenden Komponente versteht, ist nach den Vff. $(a-x)$ die im Rk-vol. v enthaltene Menge, so daß in der Vol-einheit die Menge $\frac{a-x}{v}$ ist. Die übliche Konz. $(a-x)$ ist aber definiert durch das Verhältnis Menge: Vol., so daß die „neue Form" des Massenwirkungsgesetzes mit der alten identisch und nur ein Spiel mit Worten ist.

In der zweiten Abhandlung verestert W. L. Prager unter dem Gesichtspunkte, daß die bei vielen Säuren beobachtete Langsamkeit der Esterifizierung nicht auf das mechanische Dazwischentreten von Atomen oder Gruppen, die sich im Mol. in der Nähe der Carboxylgruppe befinden, zurückzuführen ist, den Monoäthylester der α-Nitrophtalsäure. Es wurden dann noch Versuche an substituierten Essigsäuren in der Absicht durchgeführt, die allgemein anerkannte Auffassung zu prüfen, daß „ähnliche Einflüsse die Esterifikation sowohl der Fett-, wie der aromatischen Säuren beeinflussen", und daß die Esterifikationsgschw. im Verhältnis zur Zahl und Größe der in das Essigsäuremol. eingeführten Atome oder Gruppen vermindert wird (Tabelle S. 248).

Die Gschw-konstt. der Essigsäure und der drei methylierten Essigsäuren können nach Prager keinesfalls als Bestätigung der Hypothese der sterischen Hinderung aufgefaßt werden. Indessen hat Viktor Meyer die sterischen Hinderungen nur bei aromatischen Verbb. im Auge gehabt, keineswegs aber auch bei Fettsäuren. Der

Digitized by Google

Säure	Elektrolytische Diss-konst.	k	Temp.
Essigsäure	0,001 80	1,45	183°
Propionsäure	0,001 34	0,95	„
i-Buttersäure	0,001 44	1,07	„
Trimethylessigsäure . . .	0,000 978	0,18	„
Monochloressigsäure . . .	0,155	2,46	80°
Di „ „ . . .	5,14	6,38	„
Tri „ „ . . .	121,0	12,0	„

von Prager konstatierte Parallelismus zwischen Diss-konst. und Esterifikationskonst. dürfte sich unschwer erklären lassen. Da die katalytisch wirkenden H-Jonen aus den Säuren selbst stammen und die Esterifikationsgschw. der Konz. dieser H-Jonen proportional ist, so muß auch ein gewisser Parallelismus zwischen beiden Größen vorhanden sein. Anders dürfte es wohl mit der Verseifungsgschw. der entstandenen Ester und der elektrolytischen Diss-konst. beschaffen sein.

Die hydrolytische Spaltung einer Reihe acetylierter Oxycarbonsäuren in Essigsäure und die entsprechende Oxycarbonsäure hat J. Rath[1] bei 100° untersucht. Sie verläuft in wäss. Lsg. monomol. Die Gschw-konstt. K sind folgende:

Acetylmilchsäure	0,050 11	(1 Mol. Säure in 9 l Wasser)
	0,036 87	18
	0,025 48	54
Acetylglykolsäure	0,064 83	9
	0,058 30	18
	0,040 01	54
Diacetylweinsäure	0,161 49	9
	0,133 79	18
	0,111 28	54
Acetyläpfelsäure	0,104 67	9
	0,096 04	18
	0,092 09	54
Acetylsalicylsäure	0,178 42	9
	0,147 01	18
	0,169 76	54
Acetylmandelsäure	0,044 23	9
	0,039 01	18
	0,025 48	54
Acetylzitronensäure (bei 50°)	0,124 14	9
	0,159 98	18
	0,275 12	54

1) Lieb. Ann. **358**. 98.

Digitized by Google

Da bei dieser Hydrolyse trotz der Vermehrung der Säurekonz. keine Beschleunigung des Vorganges stattfindet, muß man annehmen, daß die Anzahl der katalysierenden H-Ionen konstant bleibt, daß also die acetylierte Oxycarbonsäure ebensoviel H-Ionen liefert, wie die entstandene Essig- und Oxycarbonsäure zusammen. Bei der Acetylmilchsäure ruft ein Zusatz von milchsaurem Kalium zuerst eine Beschleunigung, dann eine Verlangsamung der Rk-gschw. hervor. Der Einfluß der Temp. auf die Verseifungsgschw. der Diacetylweinsäure geht aus folgender Tabelle hervor.

50°	0,005 00	80°	0,032 96
60°	0,008 81	90°	0,060 27
70°	0,018 43	100°	0,111 28.

Eine Beziehung zwischen der Verseifungsgschw. und der Konstitution der Säuren konnte nicht erkannt werden.

Der Mechanismus und die chem. Kinetik der Abspaltung von CO_2 aus org. Stoffen verdient wohl einiges Interesse, weil dieser Vorgang nicht nur in der synthetischen Methodik eine Rolle spielt, sondern auch bei enzymatischen Prozessen wie bei der Gärung. Eine besonders glatte und gut messend zu verfolgende CO_2-Abspaltung zeigt die Camphocarbonsäure, deren optische Aktivität auch stereochem. Gesichtspunkte verspricht. G. Bredig hat sich diesem Problem zugewendet und mit R. W. Balcom[1] die Kinetik der CO_2-Abspaltung in versch. Lsg-mitteln verfolgt. Zunächst wurde das Zeitgesetz der Rk. $C_{10}H_{15}O \cdot COOH = C_{10}H_{16}O + CO_2$ bei Tempp. zwischen 78° und 98° in wäss. Lsg. als monomol. erkannt. Wasserstoffion übt auf die Zers. keinen katalytischen Einfluß aus, Alkali hingegen hemmt, da das Anion des entstandenen Salzes langsamer als die freie Säure zerfällt. Ein Überschuß von OH-Ion scheint die Zers-gschw. des Salzes nur wenig herabzudrücken. Es wurde dann die Gschw. der CO_2-Abspaltung noch in einigen andern, optisch inaktiven Lsg-mitteln gemessen. Die für 98,0° gültigen Werte sind in folgender Tabelle enthalten.

Lsg-mittel	$k \cdot 10^5$
Anilin	3250
Alkohol	1040
Benzol	848
Phenetol	736
Äther	302
Wasser	212

1) Berl. Ber. **41**. 740.

Digitized by Google

Im Alkohol als Lsg-mittel zeigt die Camphocarbonsäure einen hübschen Schulfall einer Rk-gabelung, d. h. zweier gleichzeitiger Rkk. desselben Stoffes, die beide mit einer meßbaren Gschw. nach einem Zeitgesetz erster Ordnung nebeneinander sich abspielen. Neben der CO_2-Abspaltung findet nämlich noch eine Äthylesterbildung der Camphocarbonsäure statt. Die Theorie einer derartigen Rk. konnte experimentell bestätigt werden. Denn die nach bestimmten Zeiten entw. CO_2-Mengen und Estermengen stehen in einem konstanten Verhältnis.

Bredig und Balcom versuchten nun, die d- und l-Camphocarbonsäure in optisch aktivem d- und l-Limonen als Lsg-mittel aufzuspalten. Es ergab sich aber, daß in diesen Lsg-mitteln die Rk. weder einem Zeitgesetz erster noch zweiter Ordnung folgt, so daß keine vergleichbaren Gschw-konstt. erhalten wurden. Eine Verschiedenheit der Rk-gschww. konnte so nicht festgestellt werden.

Diesen Fall haben dann G. Bredig und K. Fajans[1] verwirklichen können, als sie als Lsg-mittel nicht mehr ein optisch aktives, indifferentes Medium nahmen, sondern eine ausgeprägte Base, das Nikotin. Hierbei konnte nun in der Tat ein deutlicher Unterschied zwischen den Zers-gschww. der beiden Substratantipoden, der d- und l-Camphocarbonsäure, erhalten werden, ein Ergebnis, das lebhaft an die Enzymversuche, wie z. B. von Dakin mit den Esterantipoden unter dem Einflusse von Lipase u. a. erinnert.

Damit dürfte zum ersten Male der experimentelle Beweis erbracht sein, daß auch die stereochemischen Verhältnisse bei der Katalyse optisch aktiver bzw. asymmetrischer Substrate (Camphocarbonsäure) durch optisch aktive bzw. asymmetrische Katalysatoren (Nikotin) durchaus den stereochem. Verhältnissen bei der Enzymwirkung ähneln, wenigstens insofern, als hierbei deutliche, wenn auch geringe Unterschiede in der Spaltungsgschw. der Antipoden in Ggw. des asymmetrischen Katalysators festgestellt werden konnten.

Auf Grund dieser Tatsachen glaubt Bredig eine Trennung, oder wenigstens eine teilweise Trennung der Antipoden ermöglichen zu können.

G. Bredig und P. F. Ripley hatten im vorigen Berichtsjahre[2] den Satz begründet, daß die Halogenessigesterbildung im Verhältnis zur totalen Diazoessigesterzers. um so größer ist, je größer die Konz. des Anions der katalysierenden Säure ist, daß sie aber unabhängig

1) Berl. Ber. **41**. 752.
2) Jahrb. Elch. **14**. 206 (1907).

Digitized by Google

von der ursprünglichen Konz. des Diazoessigesters und des H-Ions ist. Mit Hilfe dieses Ergebnisses sucht nun B. Holmberg[1] die Rk-bahn des Diazoessigesters zu beeinflussen und es gelang ihm auch direkt nachzuweisen, daß bei Anwendung von Nitraten und Sulfaten neben Salpeter- und Schwefelsäure die entsprechenden Doppelester der Glykolsäure gebildet werden, z. B.

$$C_2H_5O \cdot CO \cdot CHN_2 + H^{\cdot} + SO_4'' = C_2H_5O \cdot CO \cdot CH_2OSO_3' + N_2.$$

Holmberg bezeichnet dies Verfahren als Esterbildung durch Massenwirkung von Anionen.

Mit der Frage nach der Art der Wirkung der Katalysatoren hat sich B. L. Vanzetti[2] beschäftigt. Er meint, daß man die Katalyse entweder auf eine Art Strahlung oder auf die Bildung von Zwischenprodukten zurückführen kann. Daß keine „Strahlung" und keine Fernwirkung vorliegen kann, schließt er daraus, daß Platinschwarz auf Knallgas eine Wirkung ausübt, wenn es in Kollodium- oder Gelatinehäutchen eingeschlossen ist, nicht aber, wenn es in Kügelchen aus sehr dünnem Glase enthalten ist. Man muß also annehmen, daß das Knallgas durch die Kollodium- und Gelatinehaut hindurchdiffundiert und durch Kontakt mit dem Platinschwarz reagiert. Einen weiteren Beweis für die Kontakttheorie erblickt Vanzetti darin, daß die am Katalysator umgesetzte Menge dem herrschenden Drucke proportional ist.

Daß Platin aber auch eine Fernwirkung auszuüben imstande ist, will Vanzetti durch folgenden Versuch beweisen. Auf photographische Platten wurde ein Karton und hierauf platiniertes Platin gelegt, das 5 bis 12 Tage einwirkte. Der Entwickler wirkt dann an den Stellen unter dem Platin viel schwächer ein und Vf. glaubt hieraus auf eine katalytische Fernwirkung schließen zu dürfen, indem die Rk. $3\,AgBr \rightarrow Ag_2Br + AgBr_2$ dadurch beschleunigt wird. Andere Metalle wirken in ähnlicher Weise auf diese Dunkelrk. ein.

Von Benson war früher festgestellt worden, daß die Oxydation von Ferrosalzen durch Ferrisalze verzögert wird. Mit demselben Problem hat sich nun W. F. Green[3] weiter beschäftigt. Er untersuchte die Oxydation von Ferrochlorid durch Chlorsäure, von Ferrosulfat durch Sauerstoff, von Jodwasserstoff durch Chlor- und durch Bromsäure in An- und Abwesenheit von Ferro- und Ferrisalzen. Ein neg. katalytischer Einfluß des Ferrisalzes war aber in keinem

1) Berl. Ber. **41**. 1341.
2) Atti R. Accad. Lincei Rom. [5] **17**. II, 285.
3) J. Physic. Chem. **12**. 389.

Digitized by Google

Falle festzustellen. Hingegen wird die Oxydation des Jodwasserstoffes sowohl durch Ferro- wie durch Ferrisalze beschleunigt.

Eine Ergänzung zu der erwähnten Arbeit von Benson bringt R. A. Gortner.[1] Er zeigt hierbei, daß die früher beobachtete verzögernde Wirkung der Ferrisalze auf die Hydrolyse derselben zurückzuführen ist.

Die katalytische Wirkung der Fermente und Enzyme ist im Berichtsjahre wiederholt Gegenstand von Unterss. gewesen. C. S. Hudson[2] hat die Inversion des Rohrzuckers durch Invertase mit gutem Erfolge studiert. Er zeigt, daß die Invertase nur die Inversion des Rohrzuckers selbst beschleunigt, nicht aber auch die Mutarotation der dabei entstehenden Glykose und Fruktose. Der Charakter des Gesamtvorganges wird demnach keinen monomol. Eindruck machen können, wie man es bei der Inversion durch H-Ionen beobachtet, die auch die Mutarotation beschleunigen. Beschleunigt man aber die Mutarotation bei der Invertaseinversion durch Zusatz von etwas Soda, so erhält man auch hier gute monomol. Konstt. Durch die Hudsonsche Unters. werden die Darlegungen von Julius Meyer, nach denen die Rohrzuckerinversion eine komplizierte Folgerk. ist, in wünschenswerter Weise unterstützt.

In den Hudsonschen Arbeiten sieht S. F. Acree[3] eine Bestätigung seiner Ansichten, wonach die Enzyme ebenso wie anorg. Katalysatoren wirken und mit dem Substrat Zwischenprodukte bilden, die dann sehr rasch weiter zerfallen.

Eine recht ausführliche Unters. über die Wirkung der Amylase und Maltase hat auf Anregung von V. Henri Ch. Philoche[4] unternommen. Die Spaltung der gelösten Maltose durch die Takadiastase von Merck wurde polarimetrisch verfolgt, wobei die Lsgg. zur Aufhebung der Mutarotation mit Soda versetzt werden.

Wie bei Enzymrkk. bisher stets beobachtet wurde, gehorchen auch hier die Vorgänge nicht den einfachen monomol. Gleichungen. Wie V. Henri schon früher gefunden hatte, entspricht die umgesetzte Zuckermenge nicht der vorhandenen Konz. Die Rk. wird vielmehr sowohl durch Glykose wie auch Maltose gehemmt, und zwar durch die vorhandene Maltose doppelt so stark als durch die daraus entstehende Glykose. Die für diesen Fall von Bodenstein früher an-

1) J. Physic. Chem. **12**. 632.
2) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1160, 1564.
3) Ib. Soc. **30**. 1755.
4) J. chim.-phys. **6**. 212.

Digitized by Google

gegebene Formel $\frac{dx}{dt} = k \frac{[\text{Ferment}]}{2[\text{Maltose}] + 1[\text{Glykose}]} \cdot [\text{Maltose}]$ konnte mit einiger Annäherung bestätigt werden.

Während bei den soeben besprochenen Versuchen die Maltose sich in wahrer Lsg. befindet, liegt bei den folgenden Versuchen die Stärke in kolloider Lsg. vor, ebenso wie das katalysierende Enzym, die Amylase (Diastase). Auch dieser Teil der Unters. zeigte, daß die Enzymrkk. sich den einfachen kinetischen Gesetzen nicht fügen.

Eine Veröffentlichung von Auld[1] über die Aufspaltung des Amygdalins durch Emulsin sei nur erwähnt, da sie gegenüber den älteren Arbeiten über dasselbe Problem keinen Fortschritt bietet.

Bei der theoretischen Deutung der Enzymrkk. spielt die Annahme, daß das Enzym entweder mit dem Substrat oder mit dem daraus entstehenden Rk-produkte oder schließlich mit allen beiden irgendwelche Verbb. bildet, seit einiger Zeit eine recht bedeutende, aber bisher nur wahrscheinlich gemachte Rolle. Einen schönen Beitrag zu dieser Frage bringt Sv. Arrhenius[2] in einer Unters. über die Schützsche Regel bei Rk-gschww. Nach dieser Regel sind die durch Pepsin verdauten Eiweißmengen der Quadratwurzel aus den Pepsinmengen anfangs proportional. Die Schützsche Regel ist nun, wie Arrhenius ausführt, auf jede Rk. anzuwenden, bei der einer der reagierenden Stoffe von einem der Rk-produkte so beeinflußt wird, daß seine aktive Menge der Konz. des Rk-produktes umgekehrt proportional ist. Derartige Verhältnisse in recht durchsichtiger Form trifft man nun bei der Verseifung des Essigsäureäthylesters durch Ammoniak an. Hier ist die katalytisch wirkende OH′-Konz. nach dem Schema $NH_4' + OH' \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O$ gegeben durch $[OH'] = \frac{K[NH_3]}{[NH_4']} = K\frac{a-x}{x}$, wo x die verbrauchte Menge Ammoniak bzw. die entstandene Menge Ammoniumion ist. Die Gschw. der Verseifung ist demnach $\frac{dx}{dt} = k[\text{Ester}]\frac{a-x}{x}$ und bei genügenden Überschuß an Ester

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{a-x}{x} \quad \text{oder} \quad k_1 = \frac{1}{t}\left[a \cdot \ln \frac{a}{a-x} - x\right].$$

Die Beobachtungen entsprachen diesen Gleichungen in befriedigender Weise. Die Schützsche Regel gilt auch bei diesem Vorgange, solange die umgesetzten Estermengen 40 bis 50 % der ursprünglichen

1) J. Chem. Soc. **93**. 1251, 1276.
2) Meddel. Vetenskaps akad. Nobel-Inst. **I**. Nr. 9.

Digitized by Google

Konz. nicht überschreiten. Aus dieser Analogie schließt dann Arrhenius, daß auch bei der Eiweißverdauung die gebildeten Stoffe das Ferment nach dem Massenwirkungsgesetz binden, wodurch dessen aktive Menge der Konz. der Rk-produkte umgekehrt proportional wird.

Von besonders interessanten katalytischen Wirkungen seien hier nur diejenigen des Nickels erwähnt, die von Sabatier und Senderens[1] in einer größeren Zahl von Unterss. über die Hydrierung und Spaltung org. Verbb. studiert worden sind. Einen Überblick über die bisherigen Ergebnisse gibt Mailhe.[2]

Auch W. Ipatiew[3] hat seine Unterss. über katalytische Rkk. bei hohen Drucken und Tempp. fortgesetzt. Er hydrogenisiert in einem Hochdruckapp. bei 100 bis 200 Atm. bei höheren Tempp. in Ggw. von Ni oder besser von NiO und von Fe eine Reihe org. Substanzen.

Ölsäure läßt sich in ätherischer Lsg. durch Einleiten von H_2 in Ggw. von Platinschwarz nach S. Fokin[4] leicht zu Stearinsäure reduzieren. R. Willstätter und E. W. Mayer[5] wenden diese Methode bei einer größeren Anzahl von Verbb. mit gutem Erfolge an.

Auch C. Paal und J. Gerum[6] wenden das kolloidale Pt und daneben auch Pd zu Reduktionskatalysen an.

V. Thermochemie.

Thermodynamisches. — Einen Kommentar zum ersten Hauptsatz der Thermodynamik bringt J. E. Trevor[7], in dem er Erläuterungen und Anwendungen der Begriffe Energie, Wärme und Arbeit gibt. Ferner zeigt er die Gültigkeit des Energieprinzips bei den versch. Zustandsänderungen, wie z. B. bei der Kompression, Expansion, Temp-änderung, beim Schmelzen, Verdampfen, bei der Bildung homogener Gemische und bei der Änderung des chem. Zustandes.

In einer Veröffentlichung über die Stereoisomerie und das Entropiegesetz weist A. Michael[8] auf die Notwendigkeit eingehender

1) C. r. **146**. 1376; **147**. 16, 106.
2) Chemikerz. **32**. 229, 244.
3) Berl. Ber. **41**. 991, 993, 996.
4) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **38**. 419; **39**. 607 (1907).
5) Berl. Ber. **41**. 1475.
6) Ib. **41**. 2273.
7) J. Physic. Chem. **12**. 297.
8) Am Chem. J. **39**. 1.

Digitized by Google

thermochem. und überhaupt phys-chem. Unterss. bei Stereoisomeren hin. Die Ausführungen des Vf. über die Entropie der Stereoisomeren sind etwas dunkel.

Mit der Entropiefunktion beim Umsatz von chem. und elektrischer Energie hat sich E. Kohl[1] in dem besonderen Falle beschäftigt, daß ein Metall in einer leitenden Lsg. aufgelöst wird. Die Grundgleichungen für diesen Fall sind bekanntlich schon von Helmholtz und von Nernst abgeleitet worden. Kohl leitet für die Entropie- und für die Arbeitsfunktion noch besondere Ausdrücke ab.

Für eine größere Reihe von Metallen findet E. Grüneisen[2] den Satz bestätigt, daß der Quotient aus Ausdehnungskoeff. und der spez. Wärme eines Metalles von der Temp. unabhängig ist. Nach M. Thiesen[3] ist diese Beziehung aber nur ein Grenzgesetz, das nur für den bei den tiefsten Tempp. beständigen Zustand gilt.

Eine auch hierher gehörige Arbeit desselben Vf. über den Zusammenhang zwischen Kompressibilität, thermischer Ausdehnung, Atomvol. und Atomwärme der Metalle ist bereits[4] besprochen worden.

Am Schluß einer ersten Mitteilung mathematisch-physik. Inhaltes über die kanonische Zustandsgleichung einatomiger Gase faßt M. Planck[5] das Ergebnis folgendermaßen zusammen. Als „kanonische Zustandsgleichung“ wird diejenige Relation bezeichnet, welche die Entropie als Funktion der Energie und des Vol. darstellt. Diese Gleichung, welche das gesamte thermodynamische Verhalten der Substanz charakterisiert, läßt sich auf Grund der Boltzmannschen Definition der Entropie durch die Wahrscheinlichkeit des Zustandes direkt ableiten und ergibt für ein Gas, dessen Atome als starre Kugeln vorausgesetzt werden, eine Beziehung zwischen Druck, Vol. und Temp., welche mit der bekannten van der Waalsschen Zustandsgleichung im wesentlichen übereinstimmt.

Die van der Waalssche Gleichung gibt das Verhalten von Dämpfen und Fll. zwar qualitativ sehr gut, nicht aber quantitativ mit genügender Übereinstimmung wieder, und sie trifft auch für korrespondierende Zustände nicht streng zu. E. Haigh[6] hat deshalb eine kleine Umänderung vorgenommen. Wenn π und Θ den reduzierten Dampfdruck und die reduzierte Temp., φ und ψ die redu-

1) Ann. Phys. (4) **25**. 155.
2) Ib. (4) **26**. 211.
3) Phys. Ges. **6**. 410, 604.
4) Jahrb. Elch. **15**. 28.
5) Sitz.-Ber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. **1908**. 633.
6) Phil. Mag. [6] **16**. 201.

Digitized by Google

zierten Volumina des gesättigten Dampfes und der Fl. bedeuten, so gilt für das Verhalten einer größeren Anzahl org. Verbb. mit recht guter Übereinstimmung, die auch von S. Young[1] bestätigt wird, folgende Gleichung:

$$\left[\pi + (1-\Theta)\left(\frac{1}{\varphi\psi} - \pi\right) + \frac{1}{\varphi^2}\right](3\varphi - 1) + \left[\pi + (1-\Theta)\left(\frac{1}{\varphi\psi} - \pi\right) + \frac{3}{\varphi^2}\right](3\psi - 1) = 16\,\Theta.$$

Im kritischen Punkte geht diese Gleichung in die van der Waalssche über, da dann der Ausdruck $(1-\Theta)\left(\frac{1}{\varphi\psi} - \pi\right)$ verschwindet. Wie Haigh am Isopentan zeigen kann, lassen sich mittels dieser Gleichung die kritischen Größen aus Werten berechnen, die vom kritischen Zustand recht weit entfernt sind.

In einer Abhandlung über die Kinetik und Thermodynamik der Gemische leitet H. Happel[2] eine Zustandsgleichung für binäre Gemische ab, die mit der von van der Waals schon früher entw. Formel $p = \frac{R \cdot T}{p - b_x} - \frac{a_x}{v^2}$ identisch ist, wo x das Mischungsverhältnis $\frac{n_2}{n_1 + n_2}$ ist. Er erörtert ferner die Bedingungen der Koexistenz mehrerer Phasen bei einem binären sowie bei einem ternären Gemisch.

Eine lesenswerte zusammenfassende Darst. des Problems der Affinität bringt W. D. Bancroft.[3]

In einer dritten Studie zur chem. Affinität behandelt J. N. Brönsted[4] theoretisch die Mischungsaffinität binärer Systeme und untersucht die Abhängigkeit der Mischungsaffinität A von der Konz. Er führt ganz zweckmäßig hierbei eine Unterscheidung der integralen und der differentialen Mischungsaffinität ein, die der integralen und differentialen Mischungswärme U entspricht. Es sei A_i die integrale Mischungsaffinität für die Mengeneinheit der Mischung, A' dieselbe für die Mengeneinheit der ersten und A'' der zweiten Komponente. Ferner sei A_1 die differentiale Mischungsaffinität der Mengeneinheit der ersten und A_2 der zweiten Komponente. Es ist dann

$$A_i = x \cdot A' = (1-x)\,A'' \text{ und } \frac{A'}{A''} = \frac{1-x}{x}.$$

1) Daselbst, Note.
2) Ann. Phys. (4) **26**. 95.
3) J. Physic. Chem. **12**. 75.
4) Z. physik. Chem. **64**. 641.

Digitized by Google

Es ergibt sich dann leicht

$$A_1 = A_i + (1-x)\frac{dA_i}{dx} \text{ und } A_2 = A_i - x\frac{dA_i}{dx}$$

und daraus schließlich

$$x \cdot \frac{dA_1}{dx} + (1-x)\frac{dA_2}{dx} = 0,$$

eine Gleichung, die für die Abhängigkeit der differentialen Mischungsaffinitäten zweier Komponenten grundlegend ist. Durch Differentiation der Gleichungen für A_1 und A_2 ergibt sich noch

$$\frac{dA_1}{dx} = (1-x)\frac{d^2A_i}{dx^2} \text{ und } \frac{dA_2}{dx} = -x\frac{d^2A_i}{dx^2}.$$

Der Inhalt dieser Gleichungen läßt sich graphisch veranschaulichen. Fig. 12 stellt den Fall dar, daß die beiden Komponenten miteinander völlig mischbar sind, Fig. 13 stellt teilweise Mischbarkeit dar.

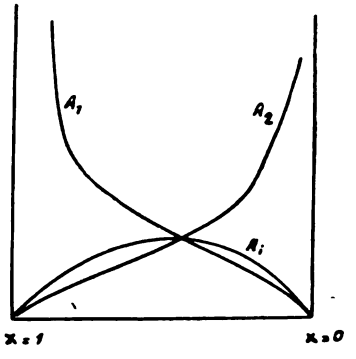


Fig. 12.

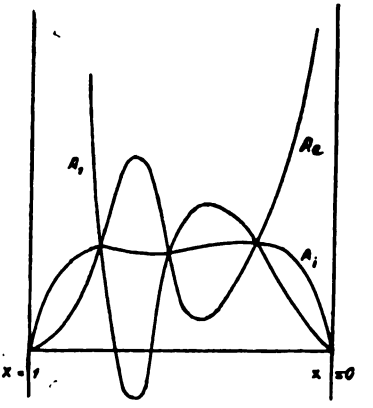


Fig. 13.

Für die versch. Mischungswärmen lassen sich Beziehungen ableiten, die den Affinitätsgleichungen völlig analog sind:

$$U_1 = U_i + (1-x)\frac{dU_i}{dx} \text{ und } U_2 = U_i - x\frac{dU_i}{dx},$$

ferner $$U_1 = (1-x)^2\frac{dU''}{dx} \text{ und } U_2 = U'' - x(1-x)\frac{dU''}{dx}.$$

In den Kurvensystemen finden sich aber, trotz der Analogie der Gleichungen der Mischungswärme und der Mischungsaffinität, erhebliche Verschiedenheiten, die dadurch bedingt sind, daß U_1 und U_2 nicht wie A_1 und A_2 mit wachsender Verd. gegen ∞ konvergieren, und ferner dadurch, daß U_i versch. Formen annehmen kann, die für die A_i-Kurve bei mischbaren Fll. ausgeschlossen sind.

Digitized by Google

Was die gegenseitige Lage der A- und U-Kurven anbetrifft, so können die Kurven für die Mischungswärme und die Mischungsaffinität nie zusammenfallen.

Brönsted untersucht dann die Abhängigkeit der Mischungswärme und Mischungsaffinität von der Temp. Sind die Wärmekapazitäten der reinen Komponenten c_1 und c_2, die der Mischung c_x, so ist $\frac{dU_2}{dT} = c_2 - c_x + x \cdot \frac{dc_x}{dT}$. Wenn die Wärmekapazität für die Menge $K_1 + n K_2$ angegeben wird und diese Wärmekapazität C beträgt, während den Stoffen im reinen Zustande die Wärmekapazität C' zukommt, so ist $\frac{dU'}{dT} = C' - C = D$ und ferner $\frac{dU_1}{dT} = D + x(1-x)\frac{dD}{dx}$.

Brönsted wendet seine Affinitätsformeln auf die tensimetrische Bestimmung der Mischungsaffinität an, wobei er die bekannte Formel von Duhem-Margules erhält: $x \cdot \frac{d \ln p_1}{dx} + (1-x)\frac{d \ln p_2}{dx} = 0$. Wenn die Dämpfe der Komponenten von den Gasgesetzen abweichen und die Abweichungen chem. Ursprungs sind, so läßt sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes die Mischungsaffinität berechnen zu $A = 2RT \ln \frac{RT - \sqrt{(RT + p_1 k) \cdot RT}}{RT - \sqrt{(RT + p_2 k) \cdot RT}}$, wo k die Diss-konst. ist. Ferner müssen die Dampfdrucke bekannt sein. Der Vf. betrachtet ferner die elektrometrische Bestimmung der Mischungsaffinität und die Bestimmung mittels der Gefrierpunktskurven und der thermischen Daten.

Die Anwendung der hier entw. Formeln soll später an einem konkreten Beispiel erfolgen.

Der Koeff. f in der van der Waalsschen Gleichung $\lg \pi = f\left(1 - \frac{T_k}{T}\right)$ ist eine Funktion von T und läßt sich nach H. v. Jüptner durch die empirische Gleichung $f = f_0 - a\frac{T}{T_k} + \frac{b}{1 - \frac{T}{T_k}}$ ausdrücken. In der Nähe der kritischen Temp. stimmen aber die hiernach berechneten Werte für f mit den beobachteten nicht überein. v. Jüptner[1] bringt deshalb ein weiteres Korrekturglied an, so daß sich der Ausdruck ergibt $f = f_0 - a\frac{T}{T_k} + \frac{b \cdot T_k}{T_k - \frac{c}{c+1} T}$. Mit Hilfe dieser Funktion erhält dann Vf. weiter den Ausdruck

1) Z. physik. Chem. **63**. 365.

Digitized by Google

$$\frac{d \ln p}{d \ln T} = 2{,}30 \left[f_0 \frac{T_k}{T} - a \frac{T}{T_k} + \frac{(e+1)\, b \cdot T_k}{T} \cdot \frac{(e+1)\, T_k^2 - e\, T^2}{[(e+1)\, T_k - e\, T]^2} \right]$$

und weiter noch unter Zugrundelegung der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung für die latente Verdampfungswärme

$$\lambda = 4{,}571 \left[f_0\, T_k - a \frac{T^2}{T_k} + \frac{(e-1)\, b \cdot T_k \cdot [(e+1)\, T_k^2 - e\, T^2]}{[(e+1)\, T_k - e\, T]^2} \right].$$

Auch an der Mathiasschen Regel von der geraden Mittellinie $\frac{D_\mu + D_d}{2\, D_k} = 2 - \frac{T}{T_k}$ bringt v. Jüptner eine Korrektur an, um die Unterschiede zwischen Beobachtung und Berechnung auszugleichen. Er setzt $\frac{D_\mu + D_d}{2\, D_k} = 1 + a' \left(1 - \frac{T}{T_k}\right)$. Bei C_6H_5F setzt er $a' = 0{,}935$. Er setzt ferner den Ausdruck

$$\frac{D_\mu - D_d}{2\, D_k} = 2 \sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}} - b \sqrt[3]{\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^2} + \frac{d\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)}{e \frac{T}{T_k} + 1}.$$

Mit Hilfe dieses Ausdruckes berechnet er schließlich die Volumina von Fl. und gesättigtem Dampf.

Während H. v. Jüptner in der vorhergehenden Studie empirische Gleichungen für die Beziehungen zwischen Temp., Druck, Dichte und Vol. unmittelbar aus den Beobachtungsdaten abzuleiten gesucht hat, will er in dieser Abhandlung[1] von der für Fl. und Dampf gemeinsam gültigen Zustandsgleichung $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = nRT$ ausgehen, die den tatsächlichen Beobachtungen jedoch nur qualitativ entspricht. Setzt man den Innendruck $\frac{a}{v^2} = \pi$ und $\frac{b}{v} = b_1$, so wird $(p + \pi)\, v\, (1 - b_1) = n \cdot R \cdot T$. v. Jüptner macht nun versch. Annahmen über die Abhängigkeit von π und b von p, v und T und berechnet dann b_1 nach versch. Gleichungen aus dem vorhandenen Versuchsmaterial. Es zeigt sich, daß b eine Variabele ist, die von Temp., dem im Innern des Gases oder der Fl. herrschendem Drucke und möglicherweise auch von der kapillaren Anziehung der benachbarten Moleküle beeinflußt wird. Aber auch zwischen dem aus der van der Waalsschen Gleichung abgeleiteten Werte $\frac{r_i}{r_k} = \frac{R \cdot T_k}{p_k \cdot r_k} = \frac{8}{3}$ $= 2{,}67$ und dem aus den Beobachtungen abgeleiteten Werte dieses Verhältnisses läßt sich Übereinstimmung herstellen, wenn man die

1) Z. physik. Chem. **63**. 579.

Digitized by Google

Möglichkeit von Mol-assoziationen in Betracht zieht. Die Größe $\frac{v_i}{2{,}67} = 0{,}375\,\frac{v_i}{v_k}$ stellt den Assoziationsgrad im kritischen Zustande dar. Man muß nun weiter zu ermitteln suchen, nach welchen Gesetzen die Moleküle sich bei den versch. Stoffen assoziieren. Bei den einatomigen Gasen dürfte dies am einfachsten sein, da man hier das Atomvol. und auch b annähernd als konstant betrachten kann. Hier ist die Möglichkeit von Mol-assoziationen vorauszusehen. Dadurch müßte aber das tatsächlich gemessene Mol-vol. v_m des gesättigten Dampfes kleiner werden, als wenn dies nicht der Fall wäre. Dementsprechend muß aber auch a einen kleineren Wert besitzen, als den aus den kritischen Daten abgeleiteten.

In einer dritten Abhandlung geht v. Jüptner[1] dann auf die Assoziationsmöglichkeit näher ein und sucht die Assoziationskoefff. für mehrere Fälle zu berechnen. Obwohl die v. Jüptnerschen Verdampfungsstudien sehr scharfsinnig sind und zweifellos recht mühselig durchzuführen waren, scheint der darin enthaltene Fortschritt der aufgewendeten Arbeit nicht zu entsprechen.

Die kinetische Gastheorie zeigt, daß die absolute Anzahl der Molekeln im mm³-Gas $N = \frac{1}{320\,L^3 x^2}$ ist, wo L die mittlere freie Weglänge in mm und x der Raumerfüllungskoeff. ist. Da N nach dem Avogadroschen Gesetze für alle Gase sehr angenähert gleich ist, so muß $L^3 \cdot x^2$ eine Konst. sein. Diese Beziehung sucht H. Sirk[2] zu prüfen. Sie deckt sich mit der Dornschen Beziehung vom gleichen mol. Wegvol. $\delta\sqrt{L} =$ konst., wo δ der Mol-durchmesser gleich $8{,}5 \cdot x \cdot L$ ist. Daraus ergibt sich $L^{3/2} \cdot x =$ konst. oder $L^3 x^2 =$ konst. Sirk berechnet den Wert $L^3 \cdot x^2 \cdot 10^{20}$ für 37 Stoffe aus L, der mittleren freien Weglänge, die aus Transpirationsversuchen berechnet wurden, und aus x, dem Raumerfüllungskoeff., der aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung und aus der Clausius-Mosottischen Theorie der Dielektrika berechnet wurde, wonach $x = \frac{K-1}{K+2} = \frac{n^2-1}{n^2+2}$ ist. Die mit den versch. Werten von x berechneten Konstt. $L^3 \cdot x^2$ zeigten merkliche Schwankungen, über deren Ursachen Vermutungen gemacht werden. Schließlich versucht Sirk noch, diese Konst. zu berechnen, wenn N bekannt ist. Aus der Größe des elektrischen Elementarquantums e ergibt sich z. B. N und dann $L^3 x^2$, dessen Wert zwischen 5,1 und $10{,}4 \cdot 10^{-20}$ gefunden wurde.

1) Z. physik. Chem. **64**. 709; vgl. auch Jahrb. Elch. **15**. 254 (1908).
2) Ann. Phys. (4) **25**. 894.

Digitized by Google

Nach theoretischen Unterss. von O. E. Meyer soll die Konst. der inneren Reibung der Gase vom Drucke sogut wie unabhängig sein. In einer Unters. über das Durchströmen von Gasen durch Kapillaren bei niedrigen Drucken findet H. Eger[1] ein Zunehmen des Reibungskoeff. mit dem Drucke. Derselbe strebt sowohl bei den versch. weiten Röhren als auch bei den versch. Tempp. mit abnehmendem Drucke dem Nullpunkt zu. Je enger der Durchmesser, desto flacher im Anfange die Kurve. Eine gleiche Verflachung der Kurve beobachtet man bei der Abnahme der Temp. Es ergibt sich, daß die Abhängigkeit des Reibungskoeff. mit abnehmender Temp. geringer wird. Ferner wurde festgestellt, daß die Verschiedenheit der Länge auch bei den niederen Drucken nicht von Einfluß auf den Reibungskoeff. ist. Von besonderer Bedeutung dürfte sein, daß bei den niederen Drucken das Material der Innenwand, also die äußere Reibung, keine versch. Resultate ergab. Ferner hat sich ergeben, daß die Krümmung der Kapillaren auch bei Gasen eine Einwirkung auf das Durchströmen ausübt, und zwar ließ sich diese bis zu ziemlich niederen Druckdifferenzen verfolgen. Aus dem Vergleich von Luft und von H_2 kann geschlossen werden, daß die Natur der Gase bei den Abweichungen des Reibungskoeff. von seinem Normalwerte bei den niederen Drucken ebenfalls eine Rolle spielt.

In seinem bereits[2] erwähnten Vortrage über die Brownsche Bewegung und die kritische Opaleszenz erblickt W. H. Keesom in diesen Erscheinungen einen direkten Beweis für die kinetische Theorie der Gase, und vielleicht auch für die Bewegung der Moleküle.

Eine elementare Theorie der Brownschen Bewegung hat A. Einstein[3] veröffentlicht. Er untersucht zunächst, wie der Diffusionsvorgang in einer nicht diss. verd. Lsg. von der Verteilung des osmotischen Druckes in der Lsg. und von der Beweglichkeit des gelösten Stoffes gegenüber dem Lsg-mittel abhängt. Betrachtet man das gelöste Molekül als Kugel, so ergibt sich der Reibungswid. dieser Kugel vom Radius ϱ in einem Lsg-mittel, dessen Viskositätskoeff. gleich η ist, zu $\Re = 6\pi \cdot \varrho \cdot \eta$. Einstein leitet nun ferner für den Diffusionskoeff. D der Lsg. den Ausdruck $D = \frac{R \cdot T}{N} \cdot \frac{1}{\Re}$ ab, in dem N die Anzahl der wirklichen Moleküle bedeutet. Falls nun die diffundierenden Molekeln als kugelförmig und als groß gegenüber den Molekülen des Lsg-mittels aufgefaßt werden dürfen, wird

1) Ann. Phys. (4) **27**. 819.
2) Jahrb. Elch. **15**. 140.
3) Z. f. Elektroch. **14**. 235; vgl. auch P. Langevin, C. r. **146**. 530.

Digitized by Google

$D = \frac{R \cdot T}{N} \cdot \frac{1}{6\pi \cdot \varrho \cdot \eta}$. Diese Gleichung erlaubt auch, aus dem Diffusionskoeff. D den Radius großer Moleküle zu berechnen; denn es ist $\varrho = \frac{RT}{6\pi \cdot N \cdot \eta} \cdot \frac{1}{D}$. Bemerkenswert ist, daß in diesen Einsteinschen Gleichungen keine charakteristischen Konstt. des gelösten Stoffes und des Lsg-mittels vorkommen, außer D, η und ϱ.

Hierauf führt Einstein den Diffusionsvorgang auf die ungeordneten Bewegungen der gelösten Moleküle zurück und findet, daß die mittlere Größe dieser ungeordneten Bewegungen der gelösten Moleküle aus dem Diffusionskoeff., also auch aus der Zähigkeit des Lsg-mittels und der Größe der gelösten Moleküle, berechnet werden kann. Das so ermittelte Resultat gilt dann nicht nur für eigentliche gelöste Moleküle, sondern auch für beliebige, in der Fl. suspendierte kleine Körperchen. Bezeichnet Δ die im Mittel von einem gelösten Molekül während der Zeit τ zurückgelegte Wegstrecke, so ergibt sich $D = \frac{1}{2}\frac{\Delta^2}{\tau}$ oder $\Delta = \sqrt{2D} \cdot \sqrt{\tau}$, und mit Berücksichtigung des oben erhaltenen Ausdruckes für den Diffusionskoeffizienten wird $\Delta = \sqrt{\frac{2RT}{N \cdot \mathfrak{R}}} \cdot \sqrt{\tau}$. Der von einem Molekül zurückgelegte Weg ist also der Zeit nicht proportional, sondern nur der Wurzel aus der Zeit. Es liegt dies daran, daß sich die in zwei aufeinanderfolgenden Zeitabschnitten zurückgelegten Wege nicht stets addieren, sondern ebensohäufig subtrahieren werden. Für den Fall, daß das gelöste Molekül groß ist gegen das Molekül des Lsg-mittels und auch angenähert kugelförmig ist, erhält man $\Delta = \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi \cdot \eta \cdot \varrho}} \cdot \sqrt{\tau}$. Diese Gleichung gilt also auch für kleine suspendierte Teilchen und gibt nun deren Brownsche Bewegung wieder. Einstein zeigt zum Schluß, wie man die mittlere Eigenbewegung auch von Ionen berechnen kann, und zwar mit Hilfe ihrer Wanderungsgschw. l. Es ergibt sich nämlich in diesem Falle $\Delta = 4{,}25 \cdot 10^{-5} \sqrt{l \cdot T \cdot \tau}$.

Eine ausgezeichnete experimentelle Ergänzung zu diesen hervorragenden Ausführungen Einsteins bringt M. Seddig[1] mit einer Unters. über die Temp-abhängigkeit der Brownschen Bewegung. Es ist, wie oben dargelegt wurde, die mittlere Verschiebung Δ proportional $\sqrt{\frac{T}{\eta}}$. Diese Beziehung hat Seddig in sinnreicher Weise

1) Physik. Z. **9**. 465; Naturw. Rundschau **23**. 377.

Digitized by Google

experimentell so geprüft, daß er eine Suspension von Zinnober in einem lichtstarken Ultramikroskop in Abständen von 0,1 Sekunden photographierte, und zwar bei versch. Tempp. T. Die so erhaltenen und ausgemessenen Verschiebungen Δ sind 6 % größer als die berechneten. Seddig erklärt dies dadurch, daß die suspendierten Teilchen durch die Wärmestrahlung des Heizkörpers etwas stärker als das Lsg-mittel erwärmt werden. Die Seddigschen Versuche sind als ein schöner Beweis der Richtigkeit der kinetischen Wärmetheorie zu betrachten.

Auch J. Perrin[1] hat sich der experimentellen Unters. der Brownschen Bewegung zugewandt. Er stellte sich zuerst eine Suspension von Gummigutt her, ließ sie längere Zeit stehen und zählte nun mikroskopisch die Anzahl der Teilchen in versch. Niveauhöhen. Es ergab sich, daß die Teilchen der Wirkung der Schwerkraft unterworfen sind und zwar bei gleicher Größe in derselben Weise wie die Gase, so daß mit arithmetischer Zunahme der Höhe eine geometrische Abnahme der Konz. der Teilchen einhergeht. Auf theoretischem Wege kommt Perrin dann zu dem Schlusse, daß die mittlere kinetische Energie eines solchen Teilchens gleich der mittleren kinetischen Energie eines Moleküls ist.

In einer zweiten Abhandlung[2] bestätigt Perrin das Stokessche Gesetz für suspendierte Teilchen mit einem Radius von der Größenordnung 0,1 μ durch direkte Beobachtung.

In sehr interessanter Weise versteht nun Perrin aus seinen Beobachtungen die Loschmidtsche Zahl N zu berechnen. Sind in der Vol-einheit n Teilchen enthalten, so ist der osmotische Druck dieser Lsg. gleich $k \cdot n$, wo k also ein Proportionalitätsfaktor und unabhängig von der Natur der Teilchen ist. Für die Verteilung der suspendierten Teilchen unter der Wirkung der Schwerkraft gilt nun die Gleichung $\lg \frac{n_0}{n} = \frac{1}{k} \cdot m \cdot g \cdot h \left(1 - \frac{1}{\varrho}\right)$, wo n die Anzahl der Teilchen in der Vol-einheit in der Höhe h der beobachteten Schicht, m die Masse und ϱ die Dichte ist. Die Masse m eines Teilchens läßt sich mit Hilfe des Stokesschen Gesetzes aus der Fallgschw. berechnen. Setzt man diesen Wert in die Gleichung ein, so ergibt sich k zu $36 \cdot 10^{-15}$. Da nun $k = \frac{R \cdot T}{N}$ ist, so ergibt sich N zu $6{,}7 \cdot 10^{23}$, ein Wert, der mit den nach der kinetischen Gastheorie berechneten Werten annähernd übereinstimmt. In einer dritten Ab-

1) C. r. **146**. 967. 2) Ib. **147**. 475.

Digitized by Google

handlung[1] hat Perrin seine Messungen noch verfeinert und einige notwendige Korrekturen angebracht. Er erhält nun aus Messungen an anderen Gummiguttemulsionen die Werte $k = 42{,}5 \cdot 10^{-15}$, $40{,}4 \cdot 10^{-15}$ und $44 \cdot 10^{-15}$. Daraus ergibt sich dann für die Loschmidtsche Zahl der Wert $N = 5{,}7 \cdot 10^{23}$, $6 \cdot 10^{23}$ und $5{,}4 \cdot 10^{23}$.

Diese hervorragende Übereinstimmung von N mit dem auf rein kinetischem Wege gefundenen Werte muß als ein geradezu glänzender Beweis dafür betrachtet werden, daß die kinetische Betrachtung der Brownschen Bewegung richtig ist und den Tatsachen entspricht.

J. Perrin[2] hat seine Messungen noch weiter auszuwerten verstanden. Ist N die Anzahl Atome oder Ionen unter normalen Bedingungen pro Vol-einheit, und e die elektrische Ladung eines einzelnen Ions, so ist $N \cdot e = 29 \cdot 10^{13}$ E. S. cm·g·sec. Mit Hilfe der bekannten N-Werte findet er dann $e = 4{,}1 \cdot 10^{-10}$ für die Ladung eines einzelnen monovalenten Ions. Der hier verwendete Wert der Loschmidtschen Zahl $N = 7{,}1 \cdot 10^{23}$ war aus besonders sorgfältigen Versuchen erhalten worden. Mit seiner Hilfe ergibt sich dann weiter die Masse eines O_2-Moleküls zu $0{,}45 \cdot 10^{-22}$ g, die eines H_2-Moleküls zu $1{,}4 \cdot 10^{-24}$ g und die eines Elektrons zu $0{,}75 \cdot 10^{-27}$ g.

Eine kinematographische Unters. der Brownschen Bewegung rührt von V. Henri[3] her. Er stellte so die Wege von in Wasser suspendierten Kautschukteilchen vom Durchmesser 1 μ fest. Die von einem Teilchen durchlaufene Bahn ist eine sehr komplizierte Zickzacklinie. Die mittlere Verschiebung eines Teilchens, als Mittel der Beobachtungen vieler Teilchen, ergab sich zu 0,62 μ. Eine Prüfung der Einsteinschen Formel ergab nun aber Werte, die ungefähr viermal kleiner sein mußten, und Henri wirft daher die Frage auf, ob der von Einstein gegebene Zusammenhang zwischen mittlerer Verschiebung, Teilchenradius und Viskosität des Mittels, also das Stokessche Gesetz bei so kleinen Teilchen noch Gültigkeit besitzt.

V. Henri hat dann noch den Einfluß des Mediums auf die Brownsche Bewegung untersucht[4] und auf mikro-kinematographischem Wege die Koagulation und Agglutination einer Kautschukmilchemulsion, deren Teilchen den Durchmesser 1 μ hatten, verfolgt. Es ergab sich nach Zusatz wachsender Mengen HCl, CH_3COOH, Na_2CO_3, Harnstoff und Alkohol, daß die Brownsche Bewegung durch Hinzufügung eines koagulierenden Mittels verlangsamt wird,

1) C. r. **147**. 530.
2) Ib. **147**. 594.
3) Ib. **146**. 1024.
4) Ib. **147**. 62; Soc. franç. de Phys. **282**. 3.

Digitized by Google

bevor die Koagulation selbst eintritt. Durch Alkali wird die Gschw. der Brownschen Bewegung auf die Hälfte, durch Säuren auf $\frac{1}{3}$ der Gschw. in reinem Wasser herabgedrückt. Da Alkohol ebenso wie Säure wirkt, und da der nichtkoagulierende Harnstoff auf die Bewegung ohne Einfluß ist, so muß man annehmen, daß die Verminderung der Bewegung in einer Adsorption des koagulierenden Stoffes durch die suspendierten Teilchen zu suchen ist. Es scheint sich um jedes Teilchen eine Zone adsorbierter Teilchen des Koagulators zu bilden, welche die Brownsche Bewegung dann erschwert.

Auch M. Chaudesaigues[1] hat die Einsteinsche Formel geprüft und ist unter Vermeidung einiger Fehlerquellen zu besseren Ergebnissen als V. Henri gelangt.

Aus diesen höchst wichtigen Versuchen geht demnach mit aller wünschenswerten Sicherheit hervor, daß die Brownsche Bewegung der suspendierten Teilchen eine Folge der Mol-oewegung ist. Die kinetische Theorie darf als direkt bewiesen angesehen werden.

Mit der Änderung der freien Energie bei der Bildung einiger Karbonate und Hydroxyde hat sich J. Johnston[2] beschäftigt. Die Änderung der freien Energie dF ist hier $dF = dH + RT\ln p + J$, wo dH die Wärmetönung der Rk. ist und als unabhängig von der Temp. betrachtet wird. Die Summe der spez. Wärmen soll sich demnach bei der Rk. nicht ändern. J ist die thermodynamisch unbestimmte Konst. Die Voraussetzung, daß die Wärmetönung von der Temp. unabhängig ist, trifft nun, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, für die Rk. $Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$ und ähnliche Rkk. bei der Temp. angenähert zu, bei welcher der Diss-druck Atm-druck erreicht. Die oben angegebene Gleichung wird nun für die Hydroxyde und Karbonate der Erdalkalien und des Lithiums geprüft. Die Zahlenwerte der thermodynamisch unbestimmten Konstt. J liegen bei den einzelnen Stoffen zwischen 20 und 40. Die Werte für dF und die Diss-drucke bei 25° sind aus folgender Tabelle zu ersehen:

Metall	dF		p-Atm.		Diss-Punkte	
	Hydroxyd → Oxyd	Karbonat → Oxyd	Hydroxyde	Karbonate	Hydroxyde	Karbonate
Mg	3600	11700	$2{,}3\cdot10^{-3}$	$2{,}6\cdot10^{-9}$	160°	230°
Ca	16430	41450	$9{,}0\cdot10^{-13}$	$4{,}0\cdot10^{-31}$	547°	910°
Li	18100	42000	$5{,}4\cdot10^{-14}$	$1{,}6\cdot10^{-31}$	924°	1160°
Sr	19700	44900	$3{,}6\cdot10^{-15}$	$1{,}2\cdot10^{-33}$	778°	1155°
Ba	25000	51400	$4{,}8\cdot10^{-19}$	$2\cdot10^{-38}$	998°	1350°
	21720	—	$1{,}2\cdot10^{-16}$	—	—	—
Na	—	61000	—	$2\cdot10^{-45}$	—	1350°

1) C. r. **147**. 1044. 2) Am. Chem. J. **30**. 1357.

Digitized by Google

Ordnet man die Elemente nach wachsender Stabilität ihrer Verbb., so entspricht die Reihenfolge ihrer Anordnung im periodischen System.

Johnston weist zum Schluß darauf hin, daß die von ihm berechneten J-Werte nicht denjenigen entsprechen, welche man aus der Nernstschen Näherungsformel $J = 1{,}75 \ln T + 3$ erhält, wo T die Temp. ist, bei welcher der Diss-druck Atm-druck erreicht. Nach dieser Näherungsformel müßte J bei allen Stoffen ungefähr 8,6 sein, während Johnston viel größere Werte gefunden hat. Auch die Regel von Le Chatelier-Forcrand, nach der $J = 30$ sein sollte, trifft hier nicht zu.

Über die Folgerungen, die Fr. Halla[1] aus der Nernstschen Wärmetheorie zur Berechnung elektromotorischer Kräfte gezogen hat, wird weiter unten berichtet werden.

H. v. Wartenberg[2] bringt eine Berichtigung zu seiner Arbeit[3] über die Berechnung von Kohlenwasserstoffgleichgewichten. Bei der Berechnung des Methangleichgewichtes ist bei der Bestimmung des Gliedes für die spez. Wärmen ein Fehler unterlaufen. Mit den neuen Werten stimmen aber die berechneten Tempp. mit den von Mayer und Altmayer[4] beobachteten noch schlechter überein als vorher. v. Wartenberg nimmt zur Erklärung dieser Diskrepanz an, daß Methan bei der Zers. noch Nebenprodukte bildet, kommt aber auch so zu keiner Gleichung, welche die Beobachtungen genügend genau widergibt.

Schmelzpunkte. — Im Berichte des Jahres 1906 hatte der Berichterstatter[5] auf die Variabilität und Abhängigkeit des Schmelzpunktes fester Körper von Korngröße und anderen Bedingungen hingewiesen. Diese Veränderlichkeit des Schmelzpunktes wird nun von P. Pawlow[6] theoretisch im Anschluß an Darlegungen von W. Gibbs begründet, wonach der Dampfdruck einer Substanz ebenso wie seine Lsl. von der Korngröße abhängig ist. Zur experimentellen Unters. des Zusammenhanges zwischen Schmelzpunkt und Korngröße benutzt Vf. versch. Verfahren. Es wurde mit Hilfe eines Meßapp. die Größe eines Kornes und dann seine Schmelztemp. gemessen. Hierbei zeigte

1) Z. f. Elektroch. **14**. 411.
2) Z. physik. Chem. **63**. 269.
3) Ib. **61**. 366; Jahrb. Elch. **14**. 119 (1907).
4) Jahrb. Elch. **14**. 114 (1907).
5) Ib. **13**. 157 (1906).
6) Z. physik. Chem. **65**. 1.

Digitized by Google

sich, daß die 8 μ großen Körner des käuflichen Salols um 3,5° tiefer schmelzen als Körner, die 32 μ groß sind. Körner des einmal umkristallisierten Salols von derselben Größe (6 und 40 μ) schmelzen im engen Intervalle von 1,5°. Diese Tatsache wurde dann noch nach zwei anderen Methoden nachgewiesen. Es wurde so festgestellt, daß der aus Körnern unter 2 μ bestehende Staub bei Salol um 7°, bei Antipyrin um 5 bis 7°, bei Phenacetin um 4° tiefer schmilzt als große Körner von 0,5 bis 2 mm. Die unterste Temp-grenze im Gebiete der Schmelzung ist durch die Schmelztemp. des Kristallembryos gegeben, das eine Maximaloberfläche besitzt. Da die anderen Körper von größerem Durchmesser und relativ kleinerer Oberfläche etwas höher schmelzen, betrachtet Pawlow sie als überhitzt. Indessen scheint dem Berichterstatter, daß hier dem Begriffe der „Überhitzung" eine andere Deutung gegeben wird, da man sonst hierunter die Erhitzung eines Körpers über seinen Schmelzpunkt ohne eintretendes Schmelzen versteht. Das findet bei Pawlow aber nicht statt, da hier jeder Körper sich bei seinem definierten Schmelzpunkt verflüssigt, wobei die Schmelzpunkte der versch. Körper allerdings variieren.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Schmelztempp. von Metallen glauben J. Shukow und W. Kurbatow[1] gefunden zu haben. Sie lesen an einem Pyrometer die Temp. in dem Augenblick ab, in dem eine Klingel ertönt. Diese Klingel wird dadurch in Bewegung gesetzt, daß ein elektrischer Strom infolge Abschmelzens des zu untersuchenden Metallfadens unterbrochen wird.

Der Schmelzpunkt des sorgfältigst gereinigten Resorzins wurde von C. T. Bennett[2] zu 110° bestimmt.

Ph. W. Robertson[3] hat bei den Schmelzpunkten der Fettsäureamide, -anilide und -toluidide vergeblich nach irgendwelchen Regelmäßigkeiten gesucht. Die Abweichungen der Schmelzpunktskurven liegen bei den Säureamiden und den entsprechenden Aniliden stets nach entgegengesetzten Seiten. Robertson nimmt daher, um diese Abweichungen zu beseitigen, einfach das arithmetische Mittel der Schmelztempp. der entsprechenden Amide und Anilide, oder Amide und Toluidide. Die so abgeleitete Kurve verläuft dann stetig und zeigt bei den Verbb. der Caprinsäure ein Minimum. Das Ganze ist doch wohl nur ein unnützes Rechenkunststück ohne jedes praktische

1) J. Russ. Phys.-Chem. Gesell. **39**. 1546.
2) Pharmaz. J. [4] **26**. 758.
3) Proc. Chem. Soc. **24**. 120; J. Chem. Soc. **93**. 1033.

Digitized by Google

oder theoretische Interesse. Etwas wertvoller sind die Bestimmungen der Schmelzpunkte einer Reihe neuer Stoffe, bei denen allerdings auch keine Schmelzpunktsregelmäßigkeiten aufgefunden werden konnten.

n-Caprylanilid	57°	Palmitin-p-toluidid . . .	96°
Pelargonanilid	57°	Stearin-p-toluidid . . .	98°
Caprinanilid	61°	Propion-α-naphtalid . .	116°
n-Undecananilid	64°	n-Butyr-α-naphtalid . .	120°
Laurinanilid	68°	n-Valer-α-naphtalid . .	111°
n-Butyr-p-toluidid . . .	74°	n-Capron-α-naphtalid . .	112°
n-Valer-p-toluidid . . .	72°	n-Heptyl-α-naphtalid . .	106°
n-Capron-p-toluidid . .	75°	n-Capryl-α-naphtalid . .	95°
n-Heptyl-p-toluidid . . .	80°	Pelargon-α-naphtalid . .	91°
n-Capryl-p-toluidid . . .	67°	Caprin-α-naphtalid . . .	99°
Pelargon-p-toluidid . . .	81°	n-Undecan-α-naphtalid .	92°
Caprin-p-toluidid . . .	80°	Laurin-α-naphtalid . . .	100°
n-Undecan-p-toluidid . .	67°	Myristin-α-naphtalid . .	105°
Laurin-p-toluidid . . .	81°	Palmitin-α-naphtalid . .	106°
Myristin-p-toluidid . . .	93°	Stearin-α-naphtalid . . .	110°

Fl. Isaac[1] hat seine Unterss. über die Tempp. der spontanen Kristallisation fortgesetzt und Gemische versch. Salze in wäss. Lsg. untersucht. Die „Überlöslichkeitskurven" wurden durch Bestimmung des Brechungsindex festgelegt. Isaac untersuchte die wäss. Lsgg. von $NaNO_3$ und $Pb(NO_3)_2$. Auch H. Hartley, B. M. Jones und G. A. Hutchinson[2] können zeigen, daß unterkühlte Na_2SO_4-Lsgg. bei bestimmten Tempp. spontan kristallisieren müssen, wenn sie mechanischer Reibung ausgesetzt werden. Aus den Überlsl-kurven geht hervor, unter welchen Bedingungen Eis oder $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ oder Na_2SO_4 spontan aus Natriumsulfatlsgg. auskristallisieren. Das Dekahydrat tritt merkwürdigerweise seltener auf als das Heptahydrat.

In Gemeinschaft mit H. A. Miers hat Fl. Isaac[3] dann noch Schmelzen von Substanzen untersucht, die eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen miteinander bilden. Neben den Erstarrungs- und Schmelzkurven der Gemische von Naphtalin und β-Naphtol wurden auch noch die Überlsl-kurven dieser Gemische festgestellt, d. h. die Kurven der spontanen Kristallisationen. Diese Kurve liegt ungefähr 3° unterhalb der Schmelzkurve.

---

1) Proc. Chem. Soc. **24**. 30; J. Chem. Soc. **93**. 384.

2) J. Chem. Soc. **93**. 825.

3) Ib. **93**. 927.

Digitized by Google

Dieselben Vff. haben auch die Erstarrungstemp. des Wassers in zugeschmolzenen Röhren bestimmen wollen, sind aber zu keinen klaren Ergebnissen gelangt.[1]

Umwandlungspunkte. — E. Cohen[2] hat die Umwandlungstemp. des weißen Zinns in die graue Modifikation auf dilatometrischem Wege zu ungefähr 18° bestimmt, während er früher 20° und Jul. Meyer und P. Engler[3] 18,9° gefunden hatten.

Ch. A. Parsons und A. A. C. Swinton[4] haben einen Diamanten in den Brennpunkt eines Kathodenstrahlbüschels gebracht, wo er zuerst rot- und dann weißglühend wurde und sich schließlich unter Funkensprühen in schwarze Kohle verwandelte. Hierbei wurde eine Temp. von 1890° festgestellt, die die Vff. als Umwandlungstemp. bezeichnen. Da die Umwandlung des Diamanten in amorphen Kohlenstoff aber bisher nicht als umkehrbar nachgewiesen ist, so darf man hier zwar von einer Umwandlung, nicht aber von einer Umwandlungstemp. sprechen.

Den Einfluß fremder Stoffe auf die Umwandlungstempp. und die Bestimmung der Mol-gewichte hieraus haben H. M. Dawson und C. G. Jackson[5] verfolgt. Sie untersuchten, in welcher Weise die Umwandlungspunkte $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O \rightleftarrows Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O + 3H_2O$, $NaBr \cdot 2H_2O \rightleftarrows NaBr + 2H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O + 2MgCl_2 \cdot 6H_2O \rightleftarrows CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O + 6H_2O$ durch Zusatz von Harnstoff verändert werden. Aus den beobachteten Erniedrigungen der Umwandlungstempp. wurden dann die mol. Umwandlungspunktdepressionen für ein Grammol. gelösten Stoffes auf 100 g der gesättigten Umwandlungslsg. zu 42,9 bzw. 34,5 und 50,5 berechnet.

Siedepunkte. — Thermische Fixpunkte bei höheren Tempp. gibt es nur wenig. Auf Veranlassung H. L. Callendars hat deshalb N. Eumorfopoulos[6] den Siedepunkt des Schwefels bei Anwendung des Luftthermometers unter konstantem Drucke zu bestimmen gesucht und bei 443,58° gefunden. Wie aber der Vf. selbst und Callendar bemerken, ist diese Bestimmung noch nicht völlig einwandsfrei.

W. A. Noyes und E. F. Phillips[7] machen es wahrscheinlich, daß der aus dem amerikanischen Petroleum stammende, bei 0°

1) British Assoc. Rep. **1906**. 522; Z. Krystall. **45**. 299.
2) Z. physik. Chem. **63**. 625.
3) Jahrb. Elch. **13**. 358 (1906).
4) Proc. Roy. Soc. **80**. A, 184.
5) Proc. Chem. Soc. **24**. 26; J. Chem. Soc. **93**. 344.
6) Proc. Roy. Soc. **81**. A. 339, 363.
7) J. Am. Chem. Soc. **30**. 142.

Digitized by Google

siedende Kohlenstoff C_5H_{12} kein Isobutan, sondern normales Butan ist. Das von ihnen durch Reduktion des Isobutyljodids durch Zn dargestellte Isobutan siedet bei —11,5°.

Auf die Betrachtungen L. Henrys[1] über Siedepunktsregelmäßigkeiten bei org. Verbb. kann hier nur verwiesen werden.

Molekulargewichtsbestimmungen. — In einem Vortrage bespricht E. Paternó[2] den Ursprung und die Entw. der Kryoskopie, wobei ihre Anwendung zu Mol-gewichtsbestimmungen hervorgehoben wird. Es wird festgestellt, daß die ursprünglichen übertriebenen Erwartungen, die Paternó u. a. an die Kryoskopie geknüpft haben, sich nicht oder nur teilweise erfüllt haben. Immerhin ist das auf kryoskopischem Wege gefundene Tatsachenmaterial von außerordentlichem Werte.

Da die kryoskopische Konst. des Wassers noch immer mit einer kleinen Unsicherheit behaftet ist und diese Unsicherheit allein in dem Werte der Schmelzwärme des Eises steckt, so hat W. A. Roth[3] die versch. Schmelzwärmebestimmungen des Eises miteinander kritisch verglichen und den wahrscheinlichsten Wert daraus zu 79,67 $kal_{15°}$ pro Gramm berechnet. Die mol. Gefrierpunktsdepression ergibt sich dann zu $\frac{1{,}985 \cdot (273{,}09)^2}{79{,}67 \cdot 1000} = 1{,}858°$.

Nach Pellini und Pedrina[4] bilden Se und J miteinander keine Verbb. F. Olivari[5] kann dies Ergebnis noch durch Molgewichtsbestimmungen des im Jod gelösten Selens beweisen. Kryoskopische Versuche von Se in reinem Jod vom Schmelzpunkt 113,9° als Lsg-mittel ergaben für versch. Se-Proben Werte zwischen 150,2 und 167,7, während $Se_2 = 158{,}4$ ist. Im Gegensatz zum Schwefel, der in allen bisher angewendeten kryoskopischen Lsg-mitteln die Mol-größe S_8 hat, wechselt die Molekülgröße des Selens mit dem Lsg-mittel, oder genauer, mit dem Schmelzpunkte des Lsg-mittels. Im Methylenjodür vom Schmelzpunkt 4° liegt Se_{10} vor, im Phosphor vom Schmelzpunkte 42° Se_8 und im Jod endlich Se_2. Dieses versch. Verhalten von S und Se in Lsg-mitteln ist allerdings überraschend und verdiente eine eingehendere Prüfung.

Um die Konstitution der Wasserstoffpersulfide zu erkennen, hatten G. Bruni und A. Borgo[6] das Mol-gewicht dieser Verbb. auf

1) Bull. Acad. Roy. Belgo **1908**. 6, 66.
2) Vorlesung vor der Soc. it. p. Progr. d. Science. Florenz.
3) Z. physik. Chem. **63**. 441. 4) Jahrb. Elch. **15**. 71.
5) Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **17**. II, 389.
6) Ib. [5] **16**. II, 745.

Digitized by Google

kryoskopischem Wege in Bromoform bestimmt. Je nach der Zus. der angewendeten Lsg. hatte man damals auf die mögliche Existenz der Verbb. H_2S_5, H_2S_6, H_2S_7 und selbst H_2S_9 schließen können. Gegen diese Schlußfolgerungen wendet sich nun E. Paternó.[1] Er kontrolliert die Methode von Bruni und Borgo, indem er das kryoskopische Verhalten einer Lsg. von Schwefel in CS_2 in Bromoform untersucht. CS_2 zeigt in Bromoform ein normales Verhalten, solange man unterhalb der Konzz. von 0,5 % bleibt. Versuche mit Gemischen von CS_2 und versch. S-Mengen zeigten nun, daß man, wenn man die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung mit derjenigen vergleicht, die sich unter der Annahme von Gemischen von CS_2 und S_8 und einer kryoskopischen Konst. 144 berechnen läßt, daß man dann im Mittel nur einen Unterschied von 6,8 % erhält. Bei den Messungen von Bruni und Borgo kann der Versuchsfehler leicht 0,5 Mol. S pro Sulfidmolekül betragen. Paternó betrachtet auch die kryoskopischen Versuche von Olivari recht kritisch und hält den Schluß, daß das Selen im Jod als Se_2 gelöst sei, durchaus nicht für einwandsfrei.

Die Mol-gewichte der versch. Phosphorsäuren hat H. Giran[2] kryoskopisch zu bestimmen gesucht.

In Eisessiglsg. nimmt das Mol-gewicht der Meta- und Pyrophosphorsäure allmählich mit der Zeit ab. Der Grenzwert ist um so geringer, je verd. die Lsg. ist. Durch Extrapolation erhält Giran für die noch nicht zerfallene Metaphosphorsäure ein Mol-gewicht von 400 = $(HPO_3)_5$, für die Pyrosäure 534 = $(H_4P_2O_7)_3$. Das Molgewicht der Orthosäure ist von der Zeit unabhängig und liegt je nach der Verd. zwischen H_3PO_4 und $(H_3PO_4)_2$. Die Schlüsse Girans, daß den festen und fl. Ortho-, Meta- und Pyrosäuren die Mol-größen $(H_3PO_4)_2$, $(HPO_3)_5$ und $(H_4P_2O_7)_3$ zukommen, sind nicht als stichhaltig anzuerkennen.

L. Mascarelli[3] hat Cyclohexan als kryoskopisches Lsg-mittel untersucht. Die Depressionskonst. ergab sich zu 200. Zu Molgewichtsbestimmungen ist das Cyclohexanon nicht recht geeignet, da es noch stärker assoziierend als Benzol und Naphtalin wirkt, wie eine Reihe von Versuchen zeigt. Die Siedekonst. wurde zu 27,53 bestimmt.

P. Falciola[4] hat seine kryoskopischen Unterss. über Lsgg. von Gasen in Fll. fortgesetzt.

---

1) Atti R. Accad. dei Lincei [5] **17**. II, 627.
2) C. r. **146**. 1393.
3) Atti R. Accad. dei Lincei [5] **17**. II, 494.
4) Ib. [5] **17**. II, 324.

Digitized by Google

In folgender Tabelle bedeutet Δ_a Erniedrigung und Δ_i Erhöhung des Erstarrungspunktes des betreffenden Lsg-mittels. Ein + bedeutet, daß die beobachteten Änderungen wohl nicht als die Maxima zu betrachten sind.

Lösungsmittel	H_2	O_2	N_2	CO
H_2O	Δ_a unmerkl.	Δ_a unmerkl.	Δ_a unmerkl.	Δ_a 0,015°
HCOOH	Δ_a 0,09°	Δ_a 0,18°	Δ_a 0,495°	Δ_a 0,06°
CH_3COOH . . .	Δ_a 0,08°	Δ_a 0,20°	Δ_a 0,125°	Δ_i 0,02°
C_6H_6	Δ_i 0,22°+	Δ_i 0,12°+	Δ_i 0,095°+	Δ_i 0,09°
$C_6H_5 \cdot NO_2$ . . .	Δ_i 0,30°+	Δ_i 0,32°+	—	Δ_i 0,425°
Acetophenon . . .	—	—	—	Δ_i 0,855°+
$C_6H_5 \cdot OH$ . . .	Δ_i 0,23°	—	—	Δ_i 0,10°
p-Xylol	—	—	—	Δ_i 0,04°
Äthylenbromür . .	—	—	—	Δ_i 0,15°+
Bromoform . . .	Δ_i 1,105°	Δ_i 0,57°+	Δ_i 1,11°	Δ_i 1,54°+

Lösungsmittel	CH_4	C_2H_2	CO_2	N_2O	H_2S
H_2O	Δ_a unmerkl.	Δ_a 0,08°	Δ_a 0,165°	Δ_a 0,105°	Δ_a 0,395°
HCOOH . . .	Δ_a 0,40°	Δ_a 0,402°	Δ_a 0,53°	—	fast Null
CH_3COOH . .	Δ_a 0,08°	Δ_a 1,048°	Δ_a 0,93°	Δ_a 0,79°	Zersetzung
C_6H_6	Δ_a 0,13°	Δ_a 1,44°	Δ_a 0,77°	Δ_a 0,725°	fast Null
$C_6H_5 \cdot NO_2$ . .	Δ_i 0,265°	—	—	Δ_a 0,47°	—
Acetophenon .	—	Δ_a 1,493°	Δ_a 0,56°	Δ_a 0,255°	Δ_a 0,50°
$C_6H_5 \cdot OH$ . .	Δ_i 0,42°	—	—	—	—
p-Xylol . . .	—	—	—	—	—
Äthylenbromür	—	—	—	—	—
Bromoform . .	Δ_i 0,365°	Δ_a 0,581°	Δ_a 0,20°	Δ_a 0,16°	fast Null

Aus der Tabelle ergibt sich, daß einige Gase den Gefrierpunkt eines Lsg-mittels so gut wie gar nicht beeinflussen, andere ihn aber erhöhen können.

Eine Modifikation des kryoskopischen Verfahrens zur Unters. kleiner Fl-mengen bringt T. Kinoshita.[1] Da die Modifikation keine recht genauen Ergebnisse liefert und für das physiologische Laboratorium gedacht ist, so sei nur darauf verwiesen.

Im vergangenen Berichtsjahre hatten Morgan und Benson[2] Versuche über die Verwendung von kristallwasserhaltigen Salzen als Lsg-mittel für die Gefrierpunktsbestimmungsmethode angestellt.

1) Biochem. Z. **12**. 390.
2) Jahrb. Elch. **14**. 223 (1907).

Digitized by Google

Jetzt zeigt aber G. Cock[1], daß diese Salze, insbesondere $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, dazu völlig ungeeignet sind und daß in den Morgan-Bensonschen Tabellen Fehler enthalten sein müssen. Wasser verursacht in diesen Salzen eine abnorm kleine Gefrierpunktsdepression, was dadurch zu erklären ist, das es infolge der Diss. $CaCl_2 \cdot 6H_2O \rightleftarrows CaCl_2 + 6H_2O$ schon als freie Komponente im System enthalten ist. Für andere Stoffe dürfte sich $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ als Lsgs-mittel für Gefrierpunktsbestimmungen, entgegen der Ansicht Cocks, wahrscheinlich doch eignen.

Die kryoskopische Methode wird zu Mol-gewichtsbestimmungen weit häufiger als die Siedemethode verwendet, weil diese im allgemeinen unbequemer und auch ungenauer ist. E. Beckmann[2] hat die Fehler des ebullioskopischen Verfahrens einer eingehenden Betrachtung unterzogen und den Einfluß der Außentemp., des Füllmaterials, der Konvergenztemp., der versch. Methoden der Heizung genauer untersucht. Die Versuche zur Beseitigung dieser Fehler haben ihn zur Konstruktion einiger modifizierter Siedeappp. geführt, die eingehend erläutert werden.

A. Rosenheim und M. Pritze[3] haben die Mol-größe der Unterphosphorsäure noch einmal[4] durch Bestimmung der Mol-größe des Methyl- und Äthylesters auf ebullioskopischem Wege zu H_2PO_3 festgelegt. Sie konnten ferner ein Hydrat $H_2PO_3 \cdot H_2O$ darstellen, das zwischen 0° und 60° stabil zu sein scheint.

Um die elementare Natur der radioaktiven Elemente sicherzustellen, haben L. Rügheimer und L. Gonder[5] das Mol-gewicht des Urantetrachlorids in siedendem Wismutchlorid nach einer schon früher von ihnen benutzten Methode gemessen. Während dem $UrCl_4$ der Wert 380,3 zukommt, fanden sie 373. Damit werden auch die älteren Versuche Zimmermanns, der die Dampfdichte untersucht hatte, in jeder Weise bestätigt.

Eine merkwürdige und in geeigneten Fällen wohl auch brauchbare Methode zur Bestimmung der Mol-größe von Kohlehydraten schlägt L. Wacker[6] vor. p-Phenylhydrazinsulfosäure und andere Hydrazine besitzen die Eigenschaft, sich mit Aldehyden und Alkoholen der aliphatischen Reihe in wäss. Lsg. oder Suspension bei Luftzutritt

1) Z. anorg. Chem. **60**. 191.
2) Z. physik. Chem. **63**. 177.
3) Berl. Ber. **41**. 2708.
4) Ib. **39**. 2837 (1906).
5) Lieb. Ann. **364**. 45.
6) Berl. Ber. **41**. 266.

Digitized by Google

und Gegenwart eines Überschusses von Ätzalkalilauge zu intensiv roten, llsl. Farbstoffen zu kondensieren. Die Farben der verschiedenen Kohlehydrate sind sehr ähnlich und die Intensität der Farbe mol. Mengen ist konstant, d. h. die Farbstärke nimmt mit steigendem Mol-gewichte ab. Ferner reagieren die hochmol. Verbb. langsamer. Zur Ausführung der kolorimetrischen Mol-gewichtsbestimmung versetzt man 0,25 Phenylhydrazinsulfosäure mit einer bestimmten Menge der zu untersuchenden Substanz in 100 ccm H_2O und 15 ccm 33 proz. NaOH. Nach erfolgter Lsg. läßt man 10 bis 12 Stunden stehen und bestimmt die Intensität der Färbung in einem Kolorimeter gegen eine Vergleichslsg.

Schmelz- und Verdampfungswärmen. — Über die Neuberechnung der Schmelzwärme des Eises aus den bisherigen Versuchsdaten durch W. A. Roth[1] ist bereits berichtet worden. Er hält den Wert 79,67 g/cal. für den wahrscheinlichsten.

Die Schmelzwärme des Eisens hat C. Brisker[2] aus den Schmelzpunktserniedrigungen durch gelösten Kohlenstoff zu 31,6462 Cal. berechnet. Er setzt dabei den Schmelzpunkt des reinen Eisens gleich 1500° und nimmt an, daß sich der Kohlenstoff mit dem Mol-gewicht C = 24 löst. Die Gefrierpunktdepression für 4,3% C nimmt er zu 370° an. Diese Rechnung ist mehr als zweifelhaft, da der Kohlenstoff sich nicht als solcher, sondern in Form des Carbids Fe_3C löst.

Eine recht eingehende Untersuchung über die Beziehungen zwischen Schmelzwärme, spez. Kohäsion und Mol-größe bei der Schmelztemp. rührt von P. Walden[3] her. Er stellt zuerst die bisher aufgefundenen Beziehungen zwischen diesen Größen zusammen, die von andern Forschern, wie Guldberg, Pictet, Crompton, Robertson, Forcrand, Clarke, Mathias, Kurbatow und Trouton aufgestellt worden sind. Bei der Wahl der Siedepunkte T_0 der Stoffe als übereinstimmender Tempp. hatte Walden[4] zwischen der latenten Verdampfungswärme λ_b und der spez. Kohäsion a_b^2 die einfache, für viele Stoffe gültige Beziehung gefunden: $\frac{\lambda_b}{a_b^2} = \text{konst.}$ Aus dieser Beziehung ergab sich weiter durch Kombination mit der Troutonschen Regel $\frac{M \cdot \lambda}{T_b} = \text{konst.}$ der Ausdruck $M\frac{a_b^2}{T_b} = \text{konst.}$ Nehmen wir nun

1) Z. physik. Chem. **63**. 441.
2) Metallurgie **5**. 183.
3) Z. f. Elektroch. **14**. 713.
4) Jahrb. Elch. **15**. 136 (1908).

Digitized by Google

an, daß die Körper, insofern sie nicht assoziiert sind, sich auch bei ihren Schmelzpunkten annähernd in übereinstimmenden Zuständen befinden, so ließe sich erwarten, daß ähnliche Beziehungen zwischen der latenten Schmelzwärme λ_Θ, der spez. Kohäsion a^2_Θ und der Schmelztemp. T_Θ sich ergeben würden. Eine Prüfung der Beziehung $\frac{\lambda_\Theta}{a^2_\Theta}$ an dem vorhandenen, nicht sehr umfangreichen Versuchsmaterial ergab, daß diese Formel nur sehr angenähert erfüllt ist und im Mittel den Wert 3,6 hat. Nach Walden müssen dann auch die Beziehungen $M\frac{\lambda_\Theta}{T_\Theta}$ und $M\frac{a^2_\Theta}{T_\Theta}$ angenäherte Konstanz aufweisen. Eine Prüfung an den vorhandenen Versuchsdaten zeigte, daß für eine Reihe nichtassoziierter Stoffe bei ihren normalen Schmelztempp. T_Θ der Quotient aus der mol. Kohäsion Ma^2_Θ und der absoluten Schmelztemp. konstant und im Mittel 3,65 ist. Für assoziierte Stoffe, bei denen also $M\frac{a^2_\Theta}{T_\Theta} = K_\Theta$ ist, ergibt sich der Assoziationsfaktor x zu $\frac{3{,}65}{K_\Theta}$. Die hieraus für verschiedene Stoffe berechneten Assoziationsfaktoren stehen mit den nach andern Methoden berechneten Werten in Übereinstimmung.

Für die Beziehung $M\frac{\lambda_\Theta}{T_\Theta}$ ergab sich im Mittel der Wert 13,5 bei nichtassoziierten Stoffen. Da die entsprechende Troutonsche Regel für die Verdampfungswärme und Siedetemp. nach Nernst nur für ein bestimmtes Temp-gebiet gilt, so betrachtet Walden seine Beziehung $M\frac{\lambda_\Theta}{T_\Theta} \sim 13{,}5$ nur als einen ersten Versuch. Bei assoziierten Stoffen ist der Wert dieses Verhältnisses kleiner als 13,5 und läßt eine Berechnung des Assoziationgrades $x = \frac{13{,}5}{K'}$ zu. Aus der Formel $M \cdot \frac{\lambda_\Theta}{T_\Theta} = 13{,}5$ kann man für nichtassoziierte Stoffe auch die Schmelzwärme $\lambda_0 = 13{,}5\frac{T_\Theta}{\mu}$ und durch Kombination mit der van't Hoffschen Gleichung für die mol. Gefrierpunktsdepression $E_\Theta = 0{,}02\frac{T^2_\Theta}{\lambda_\Theta}$ auch die Depression E_0 zu $0{,}0015 \cdot T_\Theta \cdot M$ berechnen. Durch Kombination mit den Siedepunktserhöhungsgleichungen erhält man auch noch die Verdampfungswärme λ_b bei der Siedetemp. T_b zu $\lambda_b = 1{,}56 \cdot \lambda_\Theta \cdot \frac{T_b}{T_\Theta}$.

Digitized by Google

Walden berechnet mit Hilfe dieser Gleichungen dann die Assoziationsfaktoren verschiedener Metalle, Metalloide und Salze und erhält Resultate, die mit den nach andern Methoden erhaltenen in guter Übereinstimmung sind.

W. Plato hat früher[1] ein Verfahren angegeben, um aus den Erstarrungskurven von Salzen ihre Schmelzwärme abzuleiten. Ist für ein Salz die Schmelzwärme λ_a und die spez. Wärme c_a bekannt, so lassen sich durch Vergleich der Schmelzkurve dieses Salzes mit der eines andern Salzes λ_b und c_b berechnen, da $\lambda_a : \lambda_b = \frac{c_a}{t_a} : \frac{c_b}{t_b}$ ist, wenn t die Zeiten gleicher Abkühlung, bzw. der Erstarrung sind. W. Plato[2] hat diese Methode weiter verfolgt und etwas modifiziert. Er untersucht das Verhältnis der Erstarrungskurve der Salze zu der Abkühlungskurve des Ofens und erörtert die Lage der beiden Kurven zueinander. Die aus den Erstarrungskurven hergeleiteten Erstarrungszeiten lassen bestimmte Beziehungen zur Schmelzwärme erkennen.

A. Schükarew[3] hat die Kristallisations- und Abkühlungswärme des reinen Phenols von 46° auf 20° für 1 g Phenol zu 39,50 cal., die Mischungswärme des flüssigen Phenols bei 46° zu 8,50 cal. bestimmt. Daraus berechnet sich die Mischungswärme des festen Phenols mit Wasser zu —31 cal. pro Gramm oder —2914 cal. pro Mol.

Für die innere Verdampfungswärme ϱ einer Fl. bei der Temp. T und unter dem Sättigungsdruck p_s hat C. Dieterici früher[4] den Ausdruck $\varrho = c \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{v_2}{v_1}$ abgeleitet, wo c eine Konst. und v_2 und v_1 die spez. Volumina des Dampfes und der Fl. bedeuten. Diese Gleichung, die damals nicht bestätigt werden konnte, findet C. Dieterici[5] jetzt am Isopentan bis fast zur kritischen Temp. gut erfüllt, und zwar schwankt die Konst. $c = \frac{\varrho}{R \cdot T \cdot \ln \frac{v_2}{v_1}}$ zwischen 1,695 und 1,708, also nur um 0,7%. Auf Veranlassung Dietericis hat dann A. Richter[6] die Konst. c für Äthyläther, Benzol, Kohlendioxyd,

1) Z. physik. Chem. **55**. 721 (1906).
2) Ib. **63**. 447.
3) Ib. **62**. 601.
4) Wied. Ann. **66**. 826 (1898).
5) Ann. Phys. (4) **25**. 569.
6) Diss. Rostock 1908.

Digitized by Google

Schwefeldioxyd und Wasser ausgewertet und findet, daß sich stets der Wert $c = 1{,}7$ ergibt.

Die Verdampfungswärme der flüssigen Halogenwasserstoffsäuren und des Schwefelwasserstoffes haben P. H. Elliot und D. McIntosh[1] bestimmt, indem sie mittels einer elektrisch geheizten Spirale einen Teil der Fl. aus einem Dewargefäß wegkochten. Der weggekochte Anteil wurde aufgefangen und titriert. Aus dieser Menge und der verbrauchten elektrischen Energie ergab sich, daß die latente Verdampfungswärme des $HCl = 14{,}9 \cdot 10$ Erg, $HBr = 17{,}3 \cdot 10^{10}$ Erg, $HJ = 18{,}8 \cdot 10^{10}$ Erg und $H_2S = 19{,}6 \cdot 10^{10}$ Erg ist.

Louis Kahlenberg und Robert König[2] haben die latente Verdampfungswärme des Kieselsäuremethylesters $Si(OCH_3)_4$ zu 46,5 cal., die spez. Wärme zwischen 23° und 115° zu 0,5011 bestimmt.

Die Verdampfungswärme der Propionsäure ist nach A. Faucon[3] 90,43 cal. Die Troutonsche Konst. ergibt sich zu $\frac{74 \cdot 90{,}43}{273+140} = 16{,}20$, so daß also die Propionsäure ebenso wie die Essig- und Ameisensäure im gasförmigen Zustande Assoziation erleidet.

W. Kurbatow[4] hat die Verdampfungswärme mehrerer org. Stoffe nebst anderen Eigenschaften gemessen.

Substanz	Verdampfungswärme	Spez. Wärme	Troutonsche Konst.
Isoamyläther	53,1 cal.	0,572	18,8
Naphtalin	74,7 „	—	19,3
Benzoësäureisobutylester	55,7 „	0,483	19,3
Essigsäureanhydrid . .	22,9 „	0,452	22,9
p-Toluidin	91,8 „	—	20,6

Auf eine Betrachtung Kurbatows über die Änderung der Troutonschen Konstt. in homologen Reihen sei hier nur hingewiesen.

Spezifische Wärmen. — Die mittlere spez. Wärme des Quecksilbers zwischen 0° und 360° bestimmt W. Kurbatow[5] zu 0,0325 bis 0,0331.

Nach Latschenko[6] nimmt die spez. Wärme des Schwerspates von 150° bis 500° stetig von 0,115 bis 0,130 zu, um dann bis

1) J. Physic. Chem. **12**. 163.
2) J. Physic. Chem. **12**. 290.
3) C. r. **146**. 470.
4) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**. 1471, 1474, 1477, 1480, 1487, 1493.
5) Ib. **40**. 811.
6) C. r. **147**. 58.

Digitized by Google

1500° konst. zu bleiben. Witherit, $BaCO_3$, erleidet dagegen bei etwa 800° eine mol. Umwandlung, bei der 3750 cal. pro g-Mol. verbraucht werden. Auch geschmolzener Kalk soll zwischen 405° und 410° eine Absorption von 280 cal. erleiden.

Die spez. Wärmen von Fe-C-Legierungen in ihrer Abhängigkeit vom C-Gehalte sowie vom Zustande der Legierung haben F. Oberhoffer und A. Menthen[1] untersucht. Die spez. Wärme des Fe soll durch je 0,5% C um 0,0011 erhöht werden. Die spez. Wärme des reinen Eisens wurde graphisch zu 0,1432 ermittelt.

Nach P. Weiß und P. N. Beck[2] wird die spez. Wärme des Eisens auch durch Magnetisieren geändert. Zwischen 741° und 753° ist die spez. Wärme des Eisens 0,3136.

In einer sorgfältigen Unters. zur Thermodynamik der kristallwasserhaltigen Salze bringt H. Schottky[3] nach einer Betrachtung über die thermochem. Verhältnisse neue Messungen der spez. Wärmen versch. Salze nach einem von R. Fittig benutzten Verfahren, bei dem die dem Kalorimeter durch das Salz zugeführte Wärmemenge an der Ausdehnung von Toluol gemessen wurde. Die Zahlen beziehen sich auf 9° und bedeuten Mol-wärmen.

$K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$	113,21	$CuSO_4 \cdot 1H_2O$	31,08
K_4FeCy_6	78,46	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ . . .	$88,3 \pm 0,1$
$CuSO_4 \cdot 3H_2O$	48,88	$BaCl_2 \cdot 1H_2O$	28,60
$CuSO_4$	24,09	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	36,89
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	67,15	$BaCl_2$	17,93

Die Übereinstimmung mit den früheren Messungen von Fittig und von Kopp ist teilweise nicht sehr gut. Es wurden ferner in einem einfachen Kalorimeter aus den Lsg-wärmen die Hydratationswärmen bestimmt. Die Lsg-wärmen, auf 17° bezogen, waren:

$K_4FeCy_6 \cdot 2{,}53\,H_2O$ . .	−15170	$BaCl_2$	+2022
K_4FeCy_6	−12390	$BaCl_2 \cdot 0{,}97\,H_2O$ . . .	−1491
$BaCl_2 \cdot 1{,}99\,H_2O$ . . .	− 4917	$BaCl_2 \cdot 0{,}99\,H_2O$ . . .	−1540

Für die Hydratationswärme berechnet sich daraus für K_4FeCy_6 3300 cal. und für das erste H_2O des $BaCl_2$ 3622 und 3596 cal., für das zweite H_2O des $BaCl_2$ 3363 cal. Es wurden ferner statische Dampfdruckmessungen an den Hydraten ausgeführt, die aber infolge von Verwitterungserscheinungen nur wenig Erfolg hatten.

---

1) Metallurgie **5**. 173.

2) Arch. Sc. phys. et natur. Genève [4] **25**. 529.

3) Z. physik. Chem. **64**. 415.

Digitized by Google

Die erhaltenen Zahlen benutzt Schottky zur Prüfung einer einfachen Beziehung zwischen Gesamt- und freier Energie, die sich aus dem Nernstschen Theorem ergibt und nach der $Q = Q_0 + \beta T^2$, $A = Q_0 - \beta T^2$, oder unter Berücksichtigung, daß $\frac{dQ}{dT} = \Sigma c_T = 2\beta T$ ist, $Q - A = T \cdot \Sigma c_T$ ist. Der Ausdruck Σc_T nimmt für Salzhydrate die Form $\Sigma c_T = c_m + n \cdot C - c_{m+n}$ an, wo c_m und c_{m+n} die Molwärmen des niederen und des höheren Hydrates, C die des Eises ist. Die Differenz $c_{m+n} - c_m$ bildet die Wärmekapazität der durch die Rk. gebundenen n Mole Kristallwasser und soll durch $n \cdot C'$ bezeichnet werden. Es ist dann also $\Sigma c_T = n(C - C')$. Bezieht man Q und A auf die Bindung nur eines der n Wassermole, so wird $Q - A = T(C - C')$. Diese Beziehung wird nun an dem vorhandenen und gewonnenen Material geprüft und befriedigend bestätigt.

W. Schlett[1] hat sich mit den Änderungen befaßt, welche die Dichten und spez. Wärmen von Pt und Ni durch Bearbeitung erleiden, sowie mit der Temp-abhängigkeit der spez. Wärme dieser beiden Metalle. Er findet, daß sich die Metalle in versch. Bearbeitungszustand wie die allotropen Modifikationen der Metalloide verhalten. Es gilt insbesondere für sie die Richarzsche Regel: Die dichtere Form hat auch die geringere spez. Wärme. Bei einem Vergleich der Abhängigkeit der spez. Wärme vom spez. Vol. und von der Temp. erkennt man, daß bei der Temp-erhöhung viel eingreifendere Veränderungen in der Molekülgruppierung vor sich gehen als bei einfacher mechanischer Bearbeitung.

Auf eine merkwürdige Beziehung zwischen spez. Wärme und Ausdehnungskoeff. weist E. Grüneisen[2] hin. Er hat empirisch gefunden, daß der Quotient aus dem Ausdehnungskoeff. und der spez. Wärme eines Metalles von der Temp. nahezu unabhängig ist. Eine theoretische Deutung dieser Beziehung fehlt noch.

Derselbe Vf.[3] stellt auch eine Beziehung zwischen Kompressibilität, thermischer Ausdehnung, Atomvol. und Atomwärme der Metalle auf, die er als einatomig betrachtet. Auf Grund kinetischer Betrachtungen findet er, daß das Produkt aus Spannungskoeff. und Atomvol. einatomiger Stoffe eine lineare Funktion der Atomwärme ist. Ferner ist der Spannungskoeff. einatomiger fester und flüssiger Stoffe ein bestimmtes Vielfaches der Atomzahl in der Vol-einheit.

---

1) Ann. Phys. (4) **26**. 201; vgl. auch J. Elch. **15**. 28 (1908).
2) Ib. (4) **26**. 211.
3) Ib. (4) **26**. 393.

Digitized by Google

Alle einatomigen festen und flüssigen Stoffe erleiden bei gleicher adiabatischer Kompression die gleiche Temp-erhöhung. Grüneisen sucht diese Schlüsse an den Eigenschaften mehrerer Metalle zu prüfen, jedoch läßt die Übereinstimmung sehr zu wünschen übrig. Schließlich wird noch dargelegt, daß das Verhältnis der spez. Wärmen für die meisten Metalle wesentlich durch das Produkt aus der absoluten Temp. und dem Ausdehnungskoeff. bei dieser Temp. bestimmt ist.

P. Nordmeyer und A. L. Bernouilli[1] haben die spez. Wärmen mehrerer Stoffe bestimmt, indem durch die betreffenden Stoffe flüssige Luft verdampft wurde, deren Verdampfungswärme zu 50 g-Kal. pro 1 g Luft angenommen wurde. Die spez. Wärmen wurden zwischen -185^0 und $+20^0$ gemessen, nur bei Eis zwischen -185 und 0^0.

Substanz	c	Substanz	c
Na	$0{,}234_5$	Wo	$0{,}035_7$
Mg	$0{,}223_4$	Au	$0{,}034_8$
Si	$0{,}123_4$	Hg	$0{,}032_4$
Ca	$0{,}157_4$	Tl	$0{,}037_9$
Ti	$0{,}082_4$	Mn-Fe	$0{,}106_6$
Cr	$0{,}086_0$	Weißmetall I	$0{,}044_8$
Fe	$0{,}094_8$	Weißmetall II	$0{,}053_6$
Ni	$0{,}091_8$	Eis	$0{,}345_0$
Mo	$0{,}062_5$	Benzol	$0{,}176_1$
Ba	$0{,}068_1$	$KMnO_4$	$0{,}141_1$
Ta	$0{,}032_6$	$K_2Cr_2O_7$	$0{,}138_6$

In einer zweiten Abhandlung kontrolliert P. Nordmeyer[2] noch einmal diese Zahlen und fügt einige neue Werte hinzu, die also ebenfalls die spez. Wärmen zwischen Zimmertemp. und der Temp. der flüssigen Luft darstellen.

Substanz	c	Substanz	c
Na	0,252	Au	0,033
Mg	0,222	Al	0,182
Ca	0,156	P gelb	0,178
Fe	0,097	K	0,169
Mo	0,062	KBr	0,102
Th	0,038		

Wie man hauptsächlich bei Metallegierungen gefunden hat, lassen sich die spez. Wärmen von Mischungen zweier Komponenten

1) Phys. Ges. **5**. 175.
2) Ib. **6**. 202.

Digitized by Google

nach der Mischungsregel berechnen. Für Schmelzwärmen gilt dies aber nicht immer. A. Bogojawlensky und N. Winogradow[1] haben diese thermischen Verhältnisse an einigen org. Substanzen weiter untersucht, nämlich an Mischungen von m-Chlornitrobenzol-m-Bromnitrobenzol, α-Chlorzimtaldehyd-α-Bromzimtaldehyd und Azobenzol-Dibenzyl. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß die spez. Wärmen isomorpher Mischungen im festen und flüssigen Zustande der Mischungsregel folgen. Die Schmelzwärmen der isomorphen Mischungen folgen dem Regnaultschen Gesetze um so genauer, je näher ihre Schmelzkurve einer Geraden, d. h. je vollkommener ihre Mischbarkeit ist. Die größten Abweichungen in den Schmelzwärmen der Mischungen finden bei solchen Substanzen statt, welche eutektisch Mischungen geben.

Eine neue Methode zur Bestimmung der spez. Wärmen von Fll. beschreiben Th. W. Richards und A. W. Rowe.[2] Die zu untersuchende Fl. befindet sich in einem Platingefäß, daß in einem alkalihaltigen Thermostaten steht, dessen Temp. durch allmähligen Zusatz von H_2SO_4 so gesteigert wird, das zwischen der Temp. des Thermostaten und der zu untersuchenden Fl. keine Differenzen bestehen. Der zu untersuchenden Fl. wird eine gewisse Wärmemenge zugeführt, indem eine bestimmte Menge H_2SO_4, die sich in einer Pt-Flasche in der Versuchsfl. befand, mit einer bestimmten Menge NaOH versetzt wurde und so als wärmeproduzierendes System diente. Der Temp-anstieg der Versuchsfl. durch die entw. Wärmemenge dient dann zur Berechnung der spez. Wärme. Die spez. Wärme des Systems $HCl \cdot 200 H_2O$ ergab sich zu 0,9810, 0,9806, 0,9809 und 0,9812, im Mittel also zu 0,9809 mit einer größten Abweichung von 0,03 %. Es wurde ferner die Verd-wärme des Natriumhydroxyds $NaOH \cdot 5{,}85 H_2O$ auf $NaOH \cdot 43{,}5 H_2O$ zu 3,79 Kilojoule bestimmt.

Die spez. Wärme des Äthylalkohols und seiner Mischungen mit Wasser haben A. Doroschewski und A. Rakowski[3] gemessen. In einer historischen Übersicht vermuten sie, daß alle Forscher auf diesem Gebiete, mit Ausnahme von de Heen, nicht von absolutem, sondern von wasserhaltigem Alkohol ausgegangen sind. Der verwendete absolute Alkohol hatte die $D_{15}^{15} \cdot 0{,}79426$ und die spez. Leitf. $\lambda_{15} = 0{,}097 \cdot 10^{-6}$. Die spez. Wärmen des absoluten Alkohols waren $C_{22-99} = 0{,}6597$ und $C_{20} = 0{,}518$. Die Wärmekapazitäten der Wassergemische sind folgende:

1) Z. physik. Chem. **64**. 251.
2) Ib. **64**. 187; Proc. Am. Acad. of Arts and Science **43**. 475.
3) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**. 860.

Digitized by Google

Gewichts-% Alkohol	C_{22-99}	Gewichts-% Alkohol	C_{22-99}
94,43	0,7089	44,95	0,9702
90,02	0,7390	39,93	0,9924
85,05	0,7732	34,98	1,0116
80,00	0,8030	29,94	1,0227
74,99	0,8309	24,97	1,0411
69,96	0,8603	20,09	1,0440
64,96	0,8859	15,00	1,0422
59,95	0,9079	10,04	1,0300
54,93	0,9296	5,02	1,0169
50,00	0,9489	0,00	1,0067

Mit der Veränderung der spez. Wärme des Äthylalkohols beim Auflösen in flüssigen Kohlenwasserstoffen hat sich J. Schröder[1] schon 1890 beschäftigt. Er wiederholt einige damals von ihm aufgestellte Sätze. Die Verminderung der Gefrierpunktserniedrigung mit der Konz. wird nach ihm nur bei solchen Lsgg. beobachtet, deren spez. Wärme größer ist als die Summe der spez. Wärmen der Komponenten. Die spez. Wärme der wäss. Alkohollsgg. setzt sich additiv zusammen aus der konstanten spez. Wärme des Wassers und aus der mit der Verd. wachsenden spez. Wärme des Alkohols. Die Änderung der Wärmekapazität des Alkohols mit der Verd. wird auf die Depolymerisation der komplexen Alkoholmolekel zurückgeführt, so daß sich die spez. Wärme bei großen Verdd. einem konstanten Grenzwerte nähern muß. Schröder sucht dies nun durch Bestimmung der spez. Wärme des Methyl- und Äthylalkohols in Gemischen mit Anilin, Benzol, Toluol und Chloroform zu beweisen, wobei sich wirklich ergibt, daß die Wärmekapazitäten sich einem konstanten Grenzwerte nähern.

Die spez. Wärme einiger Fll., die bei sehr tiefen Tempp. erstarren, ist von A. Battelli[2] bestimmt worden, indem er der auf ihren Schmelzpunkt abgekühlten und in einem Dewargefäß befindlichen Fl. durch elektrische Heizung eine bestimmte Wärmemenge zuführte und die dadurch bewirkte Temp-erhöhung maß. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten, wo c die spez. Wärme bedeutet.

---

1) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**. 360.

2) Physik. Z. **9**. 671.

Digitized by Google

	Temp.	c		Temp.	c
Äthyläther .	— 91,37°	0,514	Petroläther .	— 25,55°	0,608
„ .	— 74,5°	0,516	Äthylalkohol .	— 90,70°	0,457
„ .	— 50,05°	0,517	„ .	— 82,67°	0,459
„ .	— 36,10°	0,519	„ .	— 71,20°	0,463
„ .	— 2,31°	0,523	„ .	— 38,37°	0,486
Toluol . . .	— 92,02°	0,353	„ .	— 27,97°	0,497
„ . . .	— 83,44°	0,355	Amylalkohol .	— 49,15°	0,455
„ . . .	— 71,52°	0,357	„ .	— 40,2°	0,462
„ . . .	— 62,80°	0,360	„ .	— 31,7°	0,469
„ . . .	— 47,37°	0,365	„ .	— 27,3°	0,472
„ . . .	— 25,00°	0,380	„ .	— 19,4°	0,480
Äthylbromid .	— 105,47°	0,195	„ .	— 9,55°	0,482
„ .	— 89,45°	0,196	Schwefelkoh-		
„ .	— 66,32°	0,199	lenstoff . .	— 95,75°	0,195
„ .	— 39,62°	0,202	„ .	— 71,15°	0,194
„ .	— 28,82°	0,205	„ .	— 59,4°	0,196
Petroläther .	— 161,20°	0,588	„ .	— 44,2°	0,201
„ .	— 126,91°	0,592	„ .	— 26,54°	0,213
„ .	— 96,15°	0,596	„ .	— 18,23°	0,217
„ .	— 74,15°	0,601	„ .	+ 0,09°	0,238
„ .	— 52,95°	0,604			

Während die spez. Wärme c_p zweiatomiger Gase bei 0° 6,585 ist, hat Regnault beim Chlor einen bedeutend höheren Wert, 8,5782 und 8,7994 gefunden. Ähnlich verhalten sich Br_2 und J_2. Es liegt nun die Vermutung nahe, daß diese Ausnahmestellung des Chlors in seiner abnormen Dichte bei Zimmertemp. begründet ist. M. Pier[1] hat deshalb die Beziehungen zwischen der Dichte und der spez. Wärme des Chlors in einer größeren Unters. geprüft und zuerst die Abweichungen des Cl_2 von den idealen Gasgesetzen bestimmt. Wenn man nach einem Vorschlage von W. Nernst zwischen 0° und 300° die Existenz von Cl_4-Molekeln annimmt, so gilt für dieses Temp-intervall die Zustandsgleichung

$$\lg(\Delta - 2{,}4494) = \frac{463{,}11}{T} - 0{,}6415 - \lg T + \lg P^{\text{Atm.}}$$

Von 300° bei 1450° ist die Dichte des Chlors normal und beträgt, auf Luft bezogen, 2,4494. Über 1450° beginnt der Zerfall des Cl_2-Moleküls in Atome. Mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems

1) Z. physik. Chem. **62**. 385.

Digitized by Google

berechnet sich der Diss-grad x unter der Annahme, daß die Diss-wärme — 113000 cal. beträgt, zu

$$\lg \frac{1-x^2}{x^2} = \frac{113000}{4{,}571 \cdot T} - 1{,}75 \lg T + \lg P^{\text{Atm.}} - 3.$$

Die abnormen Dichten des Chlors erklären nun aber, wie eine Durchrechnung zeigte, die Abweichungen der spez. Wärmen nicht, so daß also die zweiatomigen Gase mit hohem Mol-gewicht eine Gruppe für sich zu bilden und eine höhere Mol-wärme zu besitzen scheinen. Zur Bestimmung der spez. Wärmen wurde die Chlorknallgasexplosionsmethode benutzt, die zwar keine genauen absoluten Werte der spez. Wärmen ergibt, dieselben aber relativ mit Sicherheit bestimmen läßt. Die mittlere Mol-wärme des Chlors läßt sich wiedergeben durch die Formel $C_v = 5{,}341 + 0{,}0005\ T$. Sie ist also höher als die der zweiatomigen Gase $C_v = 4{,}327 + 0{,}000\ T$. Der Regnaultsche Wert ist aber zu hoch.

Für das Verhältnis k der spez. Wärmen c_p und c_v einer Mischung zweier Gase, deren Partialdrucke p_1 und p_2 und deren Verhältnisse der spez. Wärmen k_1 und k_2 sind, leitet W. Kotowitsch[1] die Gleichung ab:

$$k = \frac{k_1(k_2-1)p_1 + k_2(k_1-1)p_2}{(k_2-1)p_1 + (k_1-1)p_2}.$$

Über das Verhältnis der spez. Wärmen der Gase und seine Abhängigkeit von der Temp. hat R. Fürstenau[2] gearbeitet. Mit Hilfe der von Stevens[3] benutzten Quinckeschen Interferenzmethode ergab sich, daß der Wert des Verhältnisses der spez. Wärmen $k = c_p/c_v$ in Luft zwischen 0° und 500° auf 1 % konstant ist. Zwischen denselben Tempp. nimmt k ab in CO_2 um ca. 3,5 %, in SO_2 um ca. 4,8 %. Zwischen 0° und 300° nimmt k in Äthylchlorid um ca. 3,4 % ab. Die spez. Wärme bei konstantem Volumen des CO_2 wächst zwischen 0° und 500° um ca. 29 %.

Über das Verhältnis der spez. Wärmen $c_p/c_v = k$ in trockner, kohlendioxydfreier atmosphärischer Luft als Funktion des Druckes bei den Tempp. 0° und — 79,3° hat P. P. Koch[4] gearbeitet. Er geht von der Gleichung $C = \sqrt{-v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta \cdot k}$ aus, in der C die Schallgschw. unter den in Betracht kommenden Bedingungen von Druck und Temp., $-v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta$ der isotherme Elastizitätskoeff. und v

1) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**. 16.
2) Ann. Phys. (4) **27**. 735.
3) Ib. (4) **7**. 285 (1902).
4) Ib. (4) **26**. 551; **27**. 311.

Digitized by Google

das spez. Vol. der Luft bei dem Drucke p und der Temp. ϑ, und $k = \frac{C_p}{C_v}$ ist. Zur Bestimmung von k wurde zuerst die Schallgschw. C mit Hilfe der Kundtschen Staubfigurenmethode bei Drucken bis 200 Atm. und den Tempp. 0° und — 79,3° gemessen. Dann wurden die Isothermen der Luft unter denselben Bedingungen festgelegt. Das Meßverfahren bestand darin, ein bestimmtes, genau gemessenes Vol. mit komprimierter Luft von 0° bzw. — 79,3° zu füllen und dann die in dem Vol. enthaltene Luft in einen von der Atm. abgeschlossenen, mit Glyzerin gefüllten Glasballon übertreten zu lassen, in dem bei Beginn des Versuches Atm-druck herrscht. Die übertretende Luft verdrängt aus dem Ballon so lange Glyzerin, bis im ganzen System wieder Atm-druck hergestellt ist. Die ausgeflossene Menge Glyzerin gestattet dann die Masse und damit die Dichte der Luft unter den Versuchsbedingungen im Anfangsvolumen zu berechnen. Die so erhaltene $p \cdot v$-Kurve zeigt in ihrer Abhängigkeit vom Drucke bei — 79,3° ein viel schärfer ausgeprägtes Minimum als bei 0°. Mit Hilfe von $p \cdot v = f(p)$ läßt sich dann der Wert $v \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta$ bestimmen und zur Berechnung von k verwerten. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten.

p	$k_0°$	$k_{-79,3°}$
1 Atm.	—	1,405
25 „	1,473	1,569
50 „	1,530	1,767
75 „	1,593	2,001
100 „	1,646	2,200
125 „	1,690	2,402
150 „	1,739	2,469
175 „	1,783	2,413
200 „	1,828	2,333

Das Maximum von k bei — 79,3° läßt sich mit guter Annäherung aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung und aus der allgemein gültigen Formel $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right) = -\vartheta\left(\frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta^2}\right)$ berechnen.

Gesetz von Dulong und Petit. — Zur theoretischen Erklärung des Dulong-Petitschen Gesetzes hat F. Richarz an versch. Stellen mehrere Beiträge geliefert, die er nun zusammenfaßt und in elementarer Form wiedergibt.[1] Den Ausgangspunkt bildet die Be-

1) Z. anorg. Chem. 58. 356.

Digitized by Google

ziehung zwischen den beiden spez. Wärmen der Gase, wonach $M(c_p - c_v) = 2{,}004$ ist, wenn M das Mol-gewicht des Gases ist. Dabei ist $M \cdot c_v$ und nicht etwa $M \cdot c_p$ die Mol-wärme, denn c_p enthält ja außer dem Energieinhalt des Gases auch noch das Äqu. der äußeren Arbeit. Zu den weiteren Überlegungen zieht Richarz nun die kinetische Gastheorie heran, derzufolge $p \cdot v = \frac{2}{3} L$ ist, wenn L die gesamte lebendige Kraft der fortschreitenden. Bewegung der Molekeln bedeutet. Da bei einatomigen Gasen die Energie der intramol. Rotationen und Oszillationen fortfällt, so ist hier L mit der gesamten lebendigen Kraft der Mol-bewegung identisch. Macht man die Annahme, daß die Mol-bewegung beim absoluten Nullpunkte aufhört und daß die spez. Wärme bei konstantem Vol. von der Temp. unabhängig ist, was aber nicht zutrifft und wohl einen diskutablen Punkt der Richarzschen Theorie bildet, so ist die lebendige Kraft L das mechanische Äqu. der bei der Erwärmung des Gases zugeführten Wärmemenge. Bei 0° ist also $L = 424 \cdot 273 \cdot c_v$ und daraus ergibt sich dann $M \cdot c_v = \frac{3}{2} \cdot 2{,}004 = 3{,}006 = A \cdot c_v$. Dies ist also die Atomwärme eines einatomigen Gases, für welche also das Gesetz von Dulong und Petit mit diesem Werte der Konst. gilt.

Bei mehratomigen Gasen muß man mit Clausius zwischen der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bew. L und der außerdem noch vorhandenen intramolekularen lebendigen Kraft $\mathcal{A}$ der Atome in den Molekeln in bezug auf den Schwerpunkt der letzteren unterscheiden. Es ist $L + \mathcal{A} = U$ und nach Clausius $\mathcal{A} = \varepsilon \cdot L$, wo L für einatomige Gase Null ist und mit der Anzahl der Atome im Molekül wächst. Es wird nun $M \cdot c_v = 3{,}006\,(1 + \varepsilon)$. Für zweiatomige Gase ist ε nach Boltzmann gleich $^2/_3$, für dreiatomige gleich 1, so daß $M \cdot c_v$ für zweiatomige Gase gleich 5,01, für dreiatomige gleich 6,012 wird, während die entsprechenden Atomwärmen 2,505 und 2,004 sind. Indessen findet sich diese Theorie bei den dreiatomigen und noch mehr bei den mehratomigen Gasen mangelhaft bestätigt. Das ist wohl die Folge davon, daß sie die potentielle Energie der Kräfte zwischen den Atomen einer Molekel nicht berücksichtigt.

Bei dem Übergange zum festen Aggregatzustande erinnert Richarz daran, daß die mechanischen Analogien des zweiten Hauptsatzes nach Boltzmann, Clausius und Helmholtz zu dem Schlusse führen, daß die mittlere lebendige Kraft eines Atoms unabhängig von Substanz und Aggregatzustand bei gleicher Temp. für alle Atome denselben Wert hat und also auch um dieselben Beträge wie bei den Gasen mit steigender Temp. wächst.[1] Bei den festen Stoffen

1) Vergleiche hierzu N. Schiller, Ann. Phys. 22. 573 (1907).

Digitized by Google

besteht aber die innere Wärmeenergie nicht mehr allein in der lebendigen Kraft der Atome. Nimmt man nun an, daß das einzelne Atom auch im festen Zustande in gewisser Weise beweglich ist und um seinen Schwerpunkt oszilliert, so wird ein Teil der zugeführten Wärmeenergie zur Erhöhung der lebendigen Kraft des Atoms verbraucht, ein anderer aber zur Vermehrung der Bewegung, welche das Atom aus seiner Gleichgewichtslage inmitten der andern Atome treibt. Es soll nun angenommen werden, daß der Schwerpunkt des Atoms sich nur um Abstände aus der Gleichgewichtslage entfernt, welche klein sind gegen seine Abstände von den Schwerpunkten der andern Atome. In diesem Falle beschreibt das Atom um seinen Schwerpunkt eine Kreisbahn und die potentielle Energie des kreisenden Atoms ist gleich der kinetischen. Demnach ist das mechanische Äqu. der einem festen Elemente vom absoluten Nullpunkte an zugeführten Wärmemenge gleich der lebendigen Kraft der Atombewegung plus der potentiellen Energie der Kreisbewegung, welche also für jedes Atom gleich ist der lebendigen Kraft. Also ist jene Wärmemenge äqu. der doppelten lebendigen Kraft. Ist dann c_v die spez. Wärme des Elementes im gasförmigen, C_v aber diejenige im festen Zustande, so ist $A \cdot C_v = 2 \cdot A \cdot c_v$ oder die Atomwärme im festen Zustande ist $A \cdot C_v = 6{,}012$. Experimentell bestimmt man aber nicht C_v, sondern C_p. Nun liegt bei den meisten festen Elementen das Verhältnis C_p/C_v zwischen 1,01 und 1,15, so daß $A \cdot C_p$ zwischen 6,072 und 6,914 liegen muß, was für eine große Anzahl von Elementen auch zutrifft.

Um die großen Abweichungen von diesen theoretischen Werten zu erklären, nimmt Richarz an, daß die Atome dieser Elemente sich so weit von ihrem Schwerpunkte entfernen, daß sie keine Kreisbewegungen, sondern ausgebuchtete Kurven beschreiben. Dann ist aber das mechanische Äqu. dieser potentiellen Bewegung, und damit auch die spez. Wärme nicht mehr konstant, sondern mit der Temp. veränderlich. Solche Fälle sind besonders bei Elementen mit kleinem Atomgewicht und kleinem Atomvol. zu erwarten, die ja auch die größten Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetze zeigen.

In einer zweiten Abhandlung[1] geht F. Richarz auf diese Abweichungen von dem theoretischen Werte $A \cdot C_v = 6{,}012$ näher ein und sucht den Grund für die Kleinheit des Atomvol. Sie kann zunächst durch gleichmäßige Annäherung aller Atome aneinander bedingt sein, dann aber auch durch Komplexbildung. Durch Bildung

1) Z. anorg. Chem. 59. 146.

Digitized by Google

von Atomkomplexen ist auch das Vorkommen allotroper Modifikationen zu erklären. Demnach müßten die größten Abweichungen von Dulong-Petitschen Gesetz bei den Elementen auftreten, die Neigung zur Bildung allotroper Formen zeigen. Eine weitere Folgerung aus der Richarzschen Theorie ist, daß bei versch. allotropen Modifikationen desselben Elementes die spez. Wärmen um so kleiner sind, je kleiner das spez. Vol. ist.[1] Es wird nun weiterhin die Ursache des Ansteigens der Atomwärme mit der Temp. untersucht. Zur Erklärung hat z. B. Wigand[2] neben den wahren spez. Wärmen noch eine Zustandsumwandlungswärme angenommen, die in den gemessenen spez. Wärmen mit enthalten ist. Durch die Einführung solcher Annahmen, die nur den Zweck der Beseitigung von Ausnahmen haben, scheint dem Berichterstatter doch der gute und akzeptable Kern der Richarzschen Theorie sehr zu leiden. Zum Schluß erörtert Richarz noch den Einfluß der Ätherenergie, die in Form elektromagnetischer Strahlung im Innern des Körpers zwischen den Atomen vorhanden ist, die im Gleichgewicht steht mit der Temp. der ponderablen Atome, und die beim Erwärmen mit dieser gleichzeitig wächst, so daß also auch auf sie ein Teil der erforderlichen Wärmezufuhr entfällt. Es wird ferner noch die Möglichkeit eines Einflusses von Leitungs- und Verschiebungselektronen auf die Wärmekapazität besprochen und der Wärmezustand von Fll. kurz erörtert.

Verbrennungswärmen. — Emil Fischer und Franz Wrede haben ihre Unterss.[3] über die Verbrenungswärme org. Verbb. fortgesetzt[4] und benutzen nun statt des Quecksilberthermometers ein Platinwid.-thermometer. Hierdurch, ferner durch Vermehrung der Wassermenge des Kalorimeters ist es möglich gewesen, den Fehler auf 0,5 Promille herabzudrücken. Diese verbesserte Methode wurde nun benutzt, um die Verbrennungswärme besonders für Rohrzucker und Benzoesäure genau zu bestimmen, damit sie als Grundwerte für die Eichung anderer Verbrennungsbomben benuzt werden können. Auf die ausführliche Beschreibung des App. sowie auf die Versuchs- und Berechnungsmethoden kann hier nur verwiesen werden. Als Mittel von sieben einwandfreien Versuchen ergab sich für 1 g (absol.) Benzoesäure der Wert **26,475** KW-Sekk., für Rohrzucker ist die Verbrennungswärme für 1 g (absol.) **16,545** KW-Sekk. Unter der An-

1) Vgl. hierzu Jahrb. Elch. **14**. 231 (1907).
2) Ann. Phys. **22**. 105 (1907).
3) Jahrb. Elch. **11**. 165 (1904).
4) Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. **1908**. 129.

Digitized by Google

nahme, daß 1 KW-Sek. = 0,2390 Cal. ist, beträgt die Verbrennungswärme für 1 g Benzoesäure 6,328 Cal., für 1 g Rohrzucker 3,954 Cal., auf den luftleeren Raum bezogen.

P. Lemoult veröffentlicht seine hier schon[1] besprochenen experimentellen und theoretischen Unterss. noch einmal in etwas ausführlicherer Form.[2]

H. St. Redgrove[3] hat seine thermochem. Berechnungen fortgesetzt[4], ohne daß allerdings etwas Wertvolleres dabei herausgekommen ist.

Auch J. C. Thomlinson[5] hat seine thermochem. Rechnungen weitergeführt[6] und knüpft allerlei Betrachtungen daran an.

Fr. Swarts[7] hat folgende Verbrennungs- und Bildungswärmen gemessen.

Substanz	Verbrennungswärme	Bildungswärme
Fluorbenzol	746,84 cal.	7,26
p-Fluortoluol	902,72 „	14,48
o-Fluortoluol	902,47 „	14,73
Fluorpseudocumol . .	1207,49 „	35,51
o-Fluorbenzoesäure . .	739,92 „	108,38
m-Fluorbenzoesäure .	737,36 „	111
p-Fluorbenzoesäure .	739,3 „	108,87

Bildungswärmen. — Die Bildungswärme des Antimonwasserstoffes haben A. Stock und Fr. Wrede[8] bestimmt, indem sie eine gewogene Menge SbH_3 in einem geschlossenen Gefäße, das in ein Kalorimeter tauchte, durch den elektrischen Funken zersetzten. Es ergab sich die thermochem. Gleichung: $2Sb(met.) + 3H_2 = 2SbH_3 - 67{,}96$ Cal., also gänzlich abweichend von dem wahrscheinlich falschen Werte M. Berthelots und Petits —473,6 Cal.

Die Wärmetönung des Ozonzerfalles ist von Stephan Jahn[9] in einer sorgfältigen Unters. zu 34100 Cal. pro g-Mol. bei Zimmertemp. bestimmt worden.

---

1) Jahrb. Elch. **13.** 167 (1906); **14.** 235 (1907).
2) Ann. chim. phys. [8] **13.** 562; **14.** 184, 289.
3) Jahrb. Elch. **14.** 16 (1907).
4) Chem. N. **97.** 183, 253, 266; **98.** 25, 80.
5) Jahrb. Elch. **13.** 165 (1906); **14.** 239 (1907).
6) Chem. N. **98** 46, 83, 226.
7) Bull. acad. Belg. **1907.** 941.
8) Berl. Ber. **41.** 540.
9) Z. anorg. Chem. **60.** 337.

Digitized by Google

Die Bildungswärmen des wasserfreien Strontium- und Bariumoxyds hat De Forcrand[1] gemessen. Die Lsg-wärme des reinen SrO in Wasser ergab sich zu 30,800 Cal., die des BaO zu 35,640 Cal. Aus den Lsg-wärmen der reinen Metalle in Wasser ergibt sich dann die Bildungswärme $Ca + O = CaO + 151{,}90$ Cal., $Sr + O = SrO + 137{,}60$, $Ba + O = BaO + 125{,}86$ Cal. Der Wert für Li ist 143,32 Cal. Die Bildungswärmen der entsprechenden Dioxyde sind 157,33 Cal., 152,10 Cal., 145,71 Cal. und 152,65 Cal.

In einer zweiten Abhandlung[2] stellt De Forcrand die Bildungswärmen einer größeren Anzahl von Karbonaten aus CO_2 und den entsprechenden Oxyden zusammen. Die Bildungswärme des $CaCO_3$ ist 34,76 Cal., des $SrCO_3$ 46,70 Cal., des $BaCO_3$ 51,70 Cal. und des Li_2CO_3 44,20 Cal.

De Forcrand hat dann auch[3] die Lsg- und Bildungswärmen von versch. Lithionhydraten untersucht. Jedoch sind die von ihm dargestellten Hydrate so wenig definiert, daß von einer Wiedergabe der Daten abgesehen werden kann.

Die Bildungs- und Lsg-wärme der Alkalioxyde hat E. Rengade[4] bestimmt. Bei der Auflsg. von Na in Wasser unter konstantem Druck werden 44,1 Cal. entw.; für K, Rb und Cs gelten die Zahlen 46,4, 47,45 und 48,45. Die Oxyde haben folgende Lsg-wärmen: $Na_2O = 56{,}5$, $K_2O = 75{,}0$, $Rb_2O = 80{,}0$, $Cs_2O = 83{,}2$. Daraus ergeben sich die Bildungswärmen: $Na_2 + O = Na_2O + 100{,}7$, $K_2 + O = K_2O + 86{,}8$, $Rb_2 + O = Rb_2O + 83{,}5$ und $Cs_2 + O = Cs_2O + 82{,}7$.

In einer späteren Abhandlung[5] wird die Lsg-wärme des Rb bei 17,5° zu 47,25 Cal. angegeben.

W. H. Mixter[6] bestimmt experimentell die Verb-wärmen von Säureanhydriden mit Natriumoxyd. Er erhält folgende Werte: $3Na_2O + B_2O_3 = 2\,Na_3BO_3 + 104{,}200$ Cal., $Na_2O + Al_2O_3 = 2\,NaAlO_2 + 40{,}000$ Cal. (amorph) und 30,000 (krist.). Der Umwandlung Al_2O_3 amorph. $\rightarrow Al_2O_3$ kristall. entspricht daher eine Wärmeentw. von 10,000 Cal. Ferner ist
$Na_2O + CrO_3 = Na_2CrO_4 + 77{,}000$ Cal., $Cr + 3O = CrO_3 + 140{,}000$ Cal., $Cr_2 + 3O = Cr_2O_3$ (amorph) $+ 243{,}800$ Cal. $= Cr_2O_3$ (krist.) $+ 267{,}800$ Cal. Weiterhin ergibt sich Cr_2O_3 (krist.) $+ 3O = 2CrO_3 + 12{,}200$ Cal., Na_2O

1) C. r. **146**. 217.
2) Ib. **146**. 511.
3) Ib. **146**. 802; desgl. auch C. r. **147**. 165; Ann. chim. phys. [8] **15**. 433.
4) Ib. **146**. 129; Bull. soc. chim. [4] **3**. 188.
5) Ann. chim. phys. [8] **14**. 540.
6) Am. J. Science Sill. [4] **26**. 125.

Digitized by Google

$+ W + 3O = Na_2WO_4 + 291{,}000$ Cal., $Na_2O + WO_3 = Na_2WO_4 + 94{,}700$ Cal.

Nach J. C. Thomlinson[1] gilt die thermochem. Gleichung $Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe + 197{,}770$ Cal.

D. Mc Intosh[2] hat die Bildungswärmen einiger vierwertiger Sauerstoffverbb. gemessen:

$$CH_3OH + HBr = CH_3OH \cdot HBr + 57 \text{ Joule.}$$
$$(CH_3)_2CO + HBr = (CH_3)_2CO \cdot HBr + 60 \text{ Joule.}$$
$$(C_2H_5)O + HBr = (C_2H_5)_2O \cdot HBr + 95 \text{ Joule.}$$

Die Wärmemenge w, welche sich beim Übergang der an 1 g-Atom Kupferionen gebundenen Elektrizitätsmenge $2F$ an den Elektroden entwickelt, wenn sie bei 20° von einer Cu-Elektrode in eine normale Lsg. von $CuSO_4$ eintritt, läßt sich nach W. Ostwald aus der Gleichung $w = n \cdot F \cdot T \cdot \frac{d\pi}{dT}$ berechnen, wenn n die Wertigkeit und $\frac{d\pi}{dT}$ der Temp-koeff. der betreffenden galvanischen Kombination ist. Für den Übergang $Cu \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ war $\frac{d\pi}{dT}$ von Bouty zu 0,00076 Volt bestimmt worden. Wie P. Bräuer[3] jetzt findet, ist dieser Wert um 10% zu hoch. Er findet als Mittel aus einer größeren Anzahl von Versuchen $\frac{d\pi}{dT} = 0{,}000689$ Volt. Mit diesem Werte berechnet sich die Wärmetönung an den Elektroden zu 9320 g-Kal., während Bräuer experimentell auf kalorimetrischem Wege 8930 g-Kal findet. Mit Hilfe dieser Werte berechnet sich dann die Ionisationswärme des Kupfers zu $Q = n \cdot F \cdot \pi - n \cdot F \cdot T \cdot \frac{d\pi}{dT}$ zu 18400 und 18800 g-Kal., während W. Ostwald früher 17500 g-Kal. berechnet hatte.

Neutralisationswärmen. — L. Vignon und Évieux[4] haben die Neutralisationswärme der Essigsäure und Benzoesäure durch Anilin in Benzollsg. bestimmt. Die Lsg-wärme von 1 Mol. Essigsäure in 4 l Benzol beträgt — 0,51 Cal., die entsprechenden Werte für Benzoesäure und Anilin sind — 3,54 und — 1,09 Cal. Da beim Mischen von 200 ccm dieser Essigsäure- und Anilinlsgg. eine Wärmetönung von — 0,16 Cal. auftritt, während trocknes Anilinacetat beim Auflösen 3,63 Cal. absorbiert, so berechnet sich die Bildungswärme

1) Chem. N. **98**. 197.
2) J. Physic. Chem. **12**. 167.
3) Z. physik. Chem. **65**. 111.
4) C. r. **146**. 1316.

Digitized by Google

des flüssigen Anilinacetats zu 1,87 Cal. Auf analoge Weise berechnet sich die Bildungswärme des Anilinbenzoats zu 4,77 Cal. Auf die Schlüsse, die die Verff. aus ihren Messungen und Rechnungen ziehen, braucht nicht weiter eingegangen zu werden. In zwei anderen[1] Abhandlungen werden die Lsg-wärmen des o- und p-Toluidins (1 Mol. in 4 l Benzol) zu —0,91 und —5,02 Cal. gemessen. Die Lsg-wärme des festen p-Toluidinbenzoates beträgt —8,97 Cal., woraus sich die Bildungswärme zu +0,41 Cal. ergibt. Das m-Toluidin löst sich in Benzol mit einer Wärmetönung von —1,17 Cal. Die Neutralisationswärme durch Pikrinsäure ist +15,98 Cal. Die Lsg-wärme des Xylidins ist —1,07 Cal., die Neutralisationswärme durch Pikrinsäure +14,8 Cal. Pseudocumin: Lsg-wärme —6,46 Cal., Neutralisationswärme +18,06 Cal. Monomethylanilin: Lsg-wärme —0,91 Cal., Dimethylanilin —0,10 Cal., Monoäthylanilin —0,24 Cal., Dimethyl-o-Toluidin —0,06 Cal., Phenylhydrazin —1,67, α-Naphthylamin —4,21 Cal, β-Naphthylamin —5,91 Cal., Neutralisationswärme des α-Naphthylamins +14,6 Cal., des β-Naphthylamins +15,12 Cal. Lsg-wärme des m-Nitroanilins in Benzol —5,83 Cal.

Lösungswärmen u. a. — Aus den Erstarrungskurven von Phosphorsäure-Wassergemischen schließt H. Giran[2] auf die Existenz eines Hydraten $H_3PO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ und $H_4P_2O_7 \cdot 1{,}5H_2O$. Dieses Hydrat zeigt im festen Zustande eine Lsg-wärme von +4,49 Cal., im flüssigen Zustande von +7,63 Cal. Unter Berücksichtigung der Lsg-wärme der festen Pyrophosphorsäure folgt daraus für das feste Hydrat die Hydratationswärme +3,44 Cal., für das flüssige aber +1,44 Cal.

In einer recht sorgfältigen Unters. haben C. S. Hudson und F. C. Brown[3] die Lsg-wärmen der drei Formen des Milchzuckers gemessen. Die Vff. unterscheiden folgende Wärmen: Anfangslsg-wärme, Endlsg-wärme und Übergangswärme. Die erste ist definiert als die Wärmemenge, welche beim Auflösen einer Milchzuckerform unter solchen Bedingungen beobachtet wird, daß der Übergang in die anderen Formen sehr stark verlangsamt wird. Die Endlsg-wärme ist die Gesamtwärme, die auftritt, wenn neben der Lsg. noch eine Umwandlung in das stabile Endgemisch der versch. Michzuckerformen einhergeht. Die Übergangswärme tritt bei der vollständigen Um-

1) Bull. soc. chim. [4] **3**. 1012, 1019; C. r. **147**. 67.
2) C. r. **146**. 1270.
3) J. Am. Chem. Soc. **30**. 960.

Digitized by Google

wandlung einer Milchzuckerform in eine andere Modifikation auf. Bei 20° wurden folgende Werte bestimmt:

	Hydrat	α-Anhydrid	β-Anhydrid
Anfangslsg-wärme	−12,0 g-cal	+7,3 g-cal	−2,3 g-cal
Endlsg-wärme	−11,4 „	+7,9 „	−2,7 „
Übergangswärme in β-Anhydrid .	+ 1,0 „	+1,0 „	—

W. P. Jorissen[1] beschreibt die versch. Verfahren zur Bestimmung der Hydratationswärme und stellt die bisherigen Ergebnisse an Salzen tabellarisch zusammen.

Bei seinen Unters. über org. Ionisierungs- und Lsg-mittel hat sich P. Walden nun[2] auch den Lsg- und Diss-wärmen zugewendet. Er bestimmte die Lsl. des KJ bei 0° und 25° in Äthylalkohol, Aceton und Acetonitril. Mit Hilfe der ebenfalls in diesen Lsg-mitteln gemessenen Leitf-werte konnte dann die Lsg-wärme nach der van't Hoffschen Formel

$$q = -2\,T_1 \cdot T_2 \cdot i_m \left[\frac{\lg C_2 - \lg C_1}{T_2 - T_1} + \frac{\lg i_2 - \lg i_1}{T_2 - T_1}\right]$$

und auch nach der van Laarschen Formel

$$L_s = -\frac{4\,T_1 \cdot T_2}{2 - \alpha_m} \cdot \frac{\lg C_2 - \lg C_1}{T_2 - T_1}$$

berechnet werden. Die Übereinstimmung war in beiden Fällen genügend. Es wurde ferner die Diss-wärme Q nach der Gleichung

$$Q = RT^2 \frac{2 - \alpha}{1 - \alpha} \cdot \frac{d \lg a}{dt}$$

für KJ und $N(C_2H_5)_4J$ in einer größeren Anzahl von org. Lsg-mitteln berechnet und von gleicher Größe gefunden. Walden zieht hieraus den Schluß, daß die Diss-wärme eines Elektrolyten vom Lsg-mittel unabhängig ist, wenn der Elektrolyt überall dieselbe Mol-größe besitzt und sich in dieselben Ionen spaltet.

Gegen diesen Schluß und auch gegen die experimentellen Unters. Waldens wenden sich nun P. Dutoit und H. Duperthuis.[3] NaJ besitzt vielmehr nach ihren Unters. in versch. Lsg-mitteln versch. Diss-wärme und kann zwischen > 0 und -16000 cal. variieren. Anderseits sind die Diss-wärmen von so versch. Elektrolyten wie NaJ, KJ, CNSNa und CNSK in ein und demselben

1) Chem. Weekblad **5**. 875.
2) Z. physik. Chem. **59**. 192.
3) J. chim.-phys. **6**. 699.

Digitized by Google

Lsg-mittel Pyridin fast dieselben. Die Vff. kommen zu dem Schlusse, daß die Ionen der Elektrolyte mit den Moll. des Lsg-mittels reagieren und sich wohl mit ihnen verbinden.

Im Gegensatz zu den üblichen Angaben meint G. F. Joubert,[1] daß die Rk. $Na + NaOH = H + Na_2O$ nicht möglich wäre, da nach thermochem. Daten und nach Versuchen von Beketoff H_2 die Monoxyde der Alkalimetalle nach der Gleichung $H + Na_2O = Na + NaOH$ reduziert. In dieser Form ist die Joubertsche Behauptung aber nicht zutreffend, da bei Berücksichtigung der Temp. und des Massenwirkungsgesetzes beide Rkk. möglich sind. Durch Einwirkung von K auf NaOH und von Na auf KOH erhielt Joubert flüssige Legierungen der beiden Alkalimetalle, in denen er die Verbb. KNa und NaK_2 annimmt, ohne deren Existenz aber beweisen zu können. Die flüssige Legierung NaK_2 (?) wird technisch dargestellt und enthält 77% K.

Wasserstoffsuperoxyd bildet sich als endotherme Verb. besonders bei hohen Tempp., wo aber seine Zerfallgeschw. sehr groß ist. Zum Nachweis muß man das gebildete H_2O_2 sehr schnell aus dem Bereiche der hohen Tempp. entfernen. Fr. Fischer und O. Ringe[2] weisen die Entstehung des H_2O_2 beim Anblasen von Nernststiften mit H_2O-Dampf nach, indem sie Anblasegeschww. anwandten, bei denen Sauerstoff O_3 liefert. H_2O_2 bildet sich ferner bei genügend schnellem Durchleiten von H_2O—O_2-Gemischen durch von außen erhitzte MgO-Kapillaren. Ferner gewinnt man es reichlich beim Anblasen von H_2-Flammen mit H_2O-Dampf. Bläst man Funkenstrecken oder Hochspannungslichtbögen mit O_2 an, so erhält man O_3; bläst man mit H_2O-Dampf an, so erhält man H_2O_2. In stagnierender Luft liefert der Funke vorwiegend NO. Schließlich liefert die Ozonröhre H_2O_2, wenn man bei genügend hohen Tempp. Gemische von O_2 und H_2O-Dampf hindurchschickt. Neben H_2O_2 bildete sich stets O_3, das am Geruche zu erkennen war.

VI. Photochemie.

Auf der XV. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft war als Thema für die einleitenden zusammenfassenden Vorträge die Photochemie gewählt worden. R. Luther[3] leitete den Kreis

1) Berl. Ber. **41**. 4116.
2) Ib. **41**. 945; vgl. dazu auch W. Löb, Berl. Ber. **41**. 1517.
3) Z. f. Elektroch. **14** 445.

Digitized by Google

dieser interessanten und inhaltsreichen Darstt. mit einem Vortrage über photochemische Rkk. ein.

An dieser Stelle sei auch eine zusammenfassende Darst. der Elektrochemie des Lichtes von W. D. Bancroft[1] erwähnt.

Während man die photochem. Rkk. bisher vor allem vom Standpunkte der Kinetik aus untersucht hat, ohne auf die Natur des Vorgangs im einzeln einzugehen, versucht A. Byk[2] zu zeigen, daß eine Auffassung der photochem. Prozesse als eines speziellen Falles von Elektrolyse durch Wechselstrom die Erfahrungen über Rk-gschww. und Gleichgewichte besonders in chem. homogenen Systemen bei umkehrbaren photochem. Prozessen ohne Annahme von Zwischenkörpern darzustellen vermag. Byk macht dabei zuerst einen rein thermodynamischen Ansatz, indem er nach Analogie des Reststromes in der gewöhnlichen Elektrolyse annimmt, daß die von Strom geleistete chem. Arbeit einfach proportional der verbrauchten Energie des Lichtes ist. Die chem. Arbeit wird dabei im einzelnen Falle in üblicher Weise unter Anwendung der osmotischen Gesetze berechnet. Dies führt bei Anwendung auf die Versuche von Luther und Weigert über die Photopolymerisation des Anthracens in verd. Lsg. für den Gleichgewichtszustand zu einer Beziehung zwischen den Konzz. des Anthracens und Dianthracens im Lichte, welche außer Größen, die sich auf den Dunkelzustand beziehen, nur den Ausdruck $\alpha \cdot E_A$, denjenigen Bruchteil der gesamten vom Anthracen in der Zeiteinheit absorbierten strahlenden Energie enthält, welcher in chem. Arbeit verwandelt wird. Ist V das Volumen der Lsg., D und A die Konzz. des Dianthracens und des Anthracens in g-Moll. pro ccm, ε die Arbeit, die erforderlich ist, um 2 g-Moll. A überzuführen in 1 g-Mol. D, k die Gschw-konst. im Dunkeln, E_A die in der Sekunde in der gesamten Fl. vom Anthracen absorbierte Energie der Strahlung, α der Ausnutzungsfaktor der Strahlung, so ist im Gleichgewichte

$$k \cdot D \cdot V\left(\varepsilon + RT \cdot \ln \frac{D}{A^2}\right) = \alpha \cdot E_A.$$

Die Polymerisationsgschw. ist

$$\frac{dD}{dt} = k \cdot D_g \left[\frac{\varepsilon + RT \ln\left(\frac{D_g}{A^2}\right)}{\varepsilon + RT \ln\left(\frac{D}{A^2}\right)}\right] - k \cdot D,$$

1) J. Physic. Chem. **12**. 209, 318, 417.

2) Z. physik. Chem. **62**. 434; Z. f. Elektroch. **14**. 460. Siehe dortselbst auch die Diskussion mit Weigert, Luther und Kieser.

Digitized by Google

wo D_g die zu A gehörende Gleichgewichtskonz. des Dianthracens bedeutet. Aus zwei Wertepaaren von D und A für die gleiche Lichtmenge und das gleiche Gesamtvol. werden die beiden unbekannten Größen $\alpha \cdot E_A$ und ε ermittelt und ihre Werte mit Hilfe ihrer physikalischen Bedeutung kontrolliert, wobei ganz vernünftige Größenordnungen herauskommen. Aus ε wird dann das Dunkelgleichgewicht berechnet und in Übereinstimmung mit den Versuchen gefunden, daß es ganz nach der Seite des Anthracens hin verschoben ist. Die Anwendung der Grundhypothese auf die Gleichgewichtsversuche von Luther und Weigert im Licht ergibt entsprechend ihren Erfahrungen für konstante Lichtmenge und konstante Voll. ein anfängliches Ansteigen der Dianthracen- mit der Anthracenkonz., wobei sich die erstere von einem gewissen Werte der letzteren an praktisch asymptotisch einem Grenzwerte nähert. Dieses Resultat wird hier ohne Einführung irgendwelcher hypothetischer Zwischenkörper gefunden.

Die Gleichung für die Rk-gschw. lehrt, daß sich die Lichtrk. formell wie eine solche erster Ordnung verhält, deren Konst. diejenige der Dunkelrk. ist. In dieser Beziehung tritt aber nicht die Konz. des Anthracens in der ersten Potenz auf, sondern diejenige Dianthracenkonz., die im Gleichgewicht bei der gerade vorhandenen Lichtmenge pro Zeiteinheit und Vol-einheit der augenblicklichen Anthracenkonz. entsprechen würde. Daraus folgt, daß in Übereinstimmung mit den Versuchen von Luther und Weigert die Rk-gschw. von Lichtstärke, Oberfläche und Gesamtvol. ebenso abhängt wie das Gleichgewicht, und daß dies, wieder im Einklang mit der Erfahrung, für die Temp., die im Gegensatz zu den vorher genannten Größen die Konst. der Dunkelrk. beeinflußt, nicht der Fall ist. Es wird weiter abgeleitet, daß die Rk. eine mit der Konz. veränderliche, zwischen 0 und 1 liegende „scheinbare Ordnung“ in bezug auf das Anthracen besitzt, wie das die genannten Autoren experimentell gefunden haben.

Zur Erklärung einzelner quantitativer Abweichungen wird weiterhin die zugrunde liegende elektromagnetische Auffassung spezialisiert. Es wird auf Grund anderweitiger, zum Teil rein chem. Erfahrungen unter Anknüpfung an die Resonanztheorie der optischen Absorption ein Bild des Mechanismus der Elektrolyse entworfen, bei welchem die Bildung des bimol. Dianthracens aus dem monomol. Anthracen analog derjenigen des zweiatomigen Wasserstoffmol. aus dem einatomigen Wasserstoffion in der gewöhnlichen Elektrolyse erscheint. In thermodynamischer Hinsicht wird von diesem Standpunkt aus nunmehr die bisher nicht beachtete Strom-

Digitized by Google

wärme beim Energieverbrauch berücksichtigt. Diese drückt, wenn sie anwächst, den Proz-satz der chem. ausnutzbaren Strahlungsenergie, und zwar steigt sie um so mehr, je größer die Weglänge der Ionen in der Fl. bis zu ihrer Neutralisation an den entgegengesetzten Ladungen des Nachbarmol., d. h. je niedriger die Konz. ist, und je größer der Reibungskoeff. der Ionen, d. h. je niedriger die Temp. ist. So werden die Abweichungen der gefundenen Gleichgewichtsbeziehungen zwischen Dianthracen und Anthracen von dem vorher berechneten erklärt, sowie die Abhängigkeit des Temp-koeff. der Rk-geschwindigkeit von Anthracenkonz. und Temp. und diejenige der scheinbaren Rk-ordnung von der Temp. Auf die von diesem Standpunkte aus verständliche Übereinstimmung der Größenordnung des Temp-koeff. der Rk-gschw. im Lichte mit demjenigen einer elektrolytischen Wanderungsgschw. wird besonders hingewiesen. Zur Ableitung dieser Tatsachen bedarf man an sich nicht eines genaueren Bildes vom Mechanismus der Elektrolyse oder der Annahme von Zwischenkörpern, sondern nur der Vorstellung, daß überhaupt durch das Licht Joulesche Wärme erzeugt wird. Endlich wird der Einfluß der Wellenlänge von dem gewonnenen Standpunkte aus auf einen solchen des Brechungsexponenten, nicht aber des Absorptionskoeff. zurückgeführt. Dabei wird auf das überwiegende Vorkommen violett- und ultraviolettempfindlicher photochem. Prozesse exemplifiziert und auf den Zusammenhang der weniger bekannten Prozesse, die für lange Wellen empfindlich sind, mit der anomalen Dispersion (dem ungewöhnlich hohen Brechungsexponenten) der betreffenden Substanzen hingewiesen.

Der Kernpunkt der gegebenen Auffassung scheint zu sein, daß, während sonst gewöhnlich bei photochem. Theorien die Lichtrk. als irgendwie modifizierte Dunkelrk. aufgefaßt wird, hier die Dunkelrk. als solche im Lichte, und zwar, wenn sie im Dunkeln umkehrbar ist, sogar nach beiden Richtungen hin, unverändert fortbesteht. Der Dunkelrk., dem elektrisch neutralen Prozeß, superponiert sich die Lichtrk. als eine von ihr durchaus unabhängige Elektrolyse. Von photochem. Seite her wird diese Auffassung vor allem durch die Tatsache begründet, daß der Prozeß der Depolymerisation des Dianthracens im Lichte wie im Dunkeln nach der gleichen Ordnung und mit der gleichen Konst. verläuft. Von elch. Seite her erscheint die Unabhängigkeit beider Prozesse typisch vorgebildet beim Reststrom, wo sich der gesamte Vorgang durch unabhängige Superposition der Ionendiffusionen unter Einfluß elektrischer und elektrisch-neutraler, osmotischer Kräfte darstellt.

Digitized by Google

Fr. Weigert[1] ist der Meinung, daß die Byksche elch. Theorie in ihrer jetzigen Gestalt nicht notwendig ist. Sie leistet nicht mehr, als der von Luther und Weigert herangezogene rein formale Erklärungsversuch für die experimentellen Ergebnisse ihrer Unters., daß ein Teil der Lichtenergie chem. unnutzt aus dem Grunde verloren geht, weil er möglicherweise von einem hypothetischen stark absorbierenden Zwischenprodukt rein thermisch verschluckt wird. Durch Byk ist kein Versuch ausgeführt oder angegeben worden, durch den die von ihm angenommene Umwandlung von strahlender Energie in Wärme bewiesen werden kann. Weigert versucht nun eine neue thermodynamische Behandlung des Falles, die unter Benutzung der osmotischen Gesetze auf einem etwas andern Wege zu einer ähnlichen Formulierung wie die von van Byk führt, ohne daß es jedoch nötig wäre, hypothetische, stark thermisch absorbierende Zwischenkörper oder eine hypothetische photochem. Joulesche Wärme und komplizierte atomistische Vorstellungen einzuführen. Weigert stellt zuerst eine Differentialgleichung für die Beziehung zwischen freier Energie E und Konz. auf, wenn sich Dianthracen im Dunkeln in Anthracen umwandelt:

$$\frac{dE}{dD} = V \cdot R \cdot T\left(\ln \frac{D}{A^2} - \ln \frac{D_0}{A_0^2}\right),$$

wo $\frac{D_0}{A_0^2}$ die Dunkelgleichgewichtskonst. K ist. Auf Grund einfacher Betrachtungen kann man diese Gleichung mit der vom Licht pro Zeiteinheit in das System eingeführten chem. vernutzbaren Energie in Verb. bringen und erhält so zwei andere Differentialgleichungen

$$\frac{dE}{dt} = k \cdot D \cdot V R T\left(\ln \frac{D}{A^2} - \ln k\right)_{\text{stat. Zustand,}}$$

welche identisch mit der entsprechenden von Byk ist, und

$$\frac{dE}{dt} = c \cdot V \cdot R \cdot T\left(\ln \frac{D}{A^2} - \ln K\right)_{\text{belieb. Konz.}}$$

Diese beiden Gleichungen lassen sich in weitem Maße an den Versuchen von Luther und Weigert prüfen. Durch Integration der ersten Gleichung erhält man eine experimentell zu verwertende Beziehung, welche gleichzeitig die gesamte chem. aufgespeicherte Strahlungsenergie zu berechnen gestattet. Es ergibt sich daraus übereinstimmend das Resultat, daß die pro Zeiteinheit von dem betrachteten System chem. vernutzte Strahlungsenergie in einem sehr großen Temp-intervall und bei sehr versch. Anthracenkonzz. in

1) Z. physik. Chem. **63**. 458.

Digitized by Google

versch. Lsg-mitteln praktisch stets lediglich proportional der vom Anthracen absorbierten Lichtmenge, bei vollständiger Absorption also konstant ist. Mit diesem experimentellen Resultat ist es möglich, allein mit den thermodynamischen Annahmen alle bei der umkehrbaren photochem. Rk. Anthracen-Dianthracen gefundenen Versuchsresultate zu deuten.

In mehreren Abhandlungen hat sich M. Trautz[1] mit der Anwendung der Thermodynamik auf photochem. Systeme beschäftigt. Wenn man die sehr häufig wohlbegründete Annahme macht, daß für ein homogen bestrahltes System die Gasgesetze und das Beer-Lambertsche Absorptionsgesetz gelten, so lehrt die Thermodynamik, daß in Systemen ohne Absorption eine Wirkung nur durch den Lichtdruck erfolgen kann, daß diese Wirkung aber äußert klein und analytisch nicht nachzuweisen ist. Eine strenge Umkehrbarkeit der Vorgänge in absorbierenden Systemen ist bisher nicht beobachtet worden und ist auch unwahrscheinlich. Die sogenannten umkehrbaren Lichtrkk. entsprechen nicht dem Schema: $A + \text{Licht} \rightarrow B$, $B \rightarrow A + \text{Licht}$ (Lumineszenz), sondern vielmehr dem Schema: $A + \text{Licht} \rightarrow B$ und $B \rightarrow A$ (im Dunkeln). Es existieren demnach keine Lumineszenzgleichgewichte und sie würden auch mit der Thermodynamik in Widerspruch stehen. Das Massenwirkungsgesetz läßt sich im photochem. System in der üblichen Form nicht anwenden. Man kann die bisherigen Ergebnisse in der Photochemie thermodynamisch ableiten, wenn man zwei Annahmen zu Hilfe nimmt. Es muß erstens die durch das Licht geleistete Arbeit nach dem zweiten Hauptsatze gleich $A = q\frac{T_1 - T}{T_1}$ sein, wenn A die freie Energie ist, die der Umwandlung von Strahlung der Temp. T_1 in solche von T entspricht. Nach der zweiten Annahme gehorcht die nebenhergehende Gegenrk. dem kinetischen Massenwirkungsgesetz für die Dunkelrkk. Mit diesen Annahmen ergeben sich in erster Annäherung die Gesetze von der Abhängigkeit der Strahlungstemp. und Strahlungsintensität, sowie das Gesetz von Bunsen-Roscoe, das bei kleinen Intensitäten allerdings ungenauer wird.

Der photochem. Temp-koeff. kann bei sehr schmalen Spektralbereichen sehr weit von 1 nach beiden Seiten hin abweichen. Diese Gesetze müssen auch für die nicht umkehrbaren, katalytisch beeinflußten Rkk. gelten, da die Bildung dieser Katalysatoren nach Weigert umkehrbar ist. Mit dieser dritten Annahme kann man

1) Z. wiss. Photogr. **6**. 169, 270, 331.

Digitized by Google

die oben gemachten Schlußfolgerungen also auch auf Rk-beschleunigungen und -verzögerungen übertragen, jedoch nicht auf Lumineszenzerscheinungen.

Die Frage, ob sich homogene photochem. Systeme überhaupt realisieren lassen, hat M. Trautz[1] ebenfalls theoretisch untersucht. Er findet, daß sich ein System nahezu, bis auf unmeßbar kleine Größen zweiter Ordnung, homogen machen läßt, wenn man es von beiden Seiten her beleuchtet oder durch Anwendung von konvergentem Lichte.

Seit der Erforschung der ionisierenden Wirkungen versch. Strahlungen in Gasen sind die Bemühungen einiger Physiker darauf gerichtet gewesen, ähnliche Vorgänge auch in den Lsgg. nachzuweisen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Cunningham[2] und besonders von K. Regner[3] haben Nichols und Merritt[4] eine Abnahme des scheinbaren Wid. einiger Lsgg. bei der Einwirkung sichtbarer Strahlen gefunden. Eine umfangreiche und eingehende lichtelektrische Unters. an Farbstoffzellen von A. Goldmann[5] zeigt nun aber, daß die Leitf-zunahme bei der Bestrahlung der alkoholischen Eosinlsgg. in den Versuchen von Nichols und Merritts nur scheinbar ist. Sie wird bedingt durch die Mitbestrahlung einer an die Kathode grenzenden kapillaren Schicht der Farbstofflsg. und durch die neue EMK, welche durch die Bestrahlung erzeugt wird. Auch direkte Versuche nach einer empfindlichen Methode, die Leitf-zunahme bei Bestrahlung einer 1 mm starken alkoholischen Eosinlsg. zu finden, ergaben ein neg. Resultat bei einer Genauigkeit von unter 0,01% und bestätigen also das ähnliche Resultat von Regner.

Die Tatsache, daß sich während der Bestrahlung einer an die Elektrode grenzenden Farbstoffschicht eine EMK ausbildet, benutzte Goldmann zu weiteren Versuchen. Durch Benutzung durchsichtiger Elektroden konnten die Erscheinungen in gut reproduzierbarer Form studiert werden. Die Anwendung galvanometrischer, sowie elektrometrischer Methoden ließ die unter dem Lichteinfluß sich abspielenden Vorgänge nach zwei Richtungen verfolgen: die Messungen des lichtelektrischen Stromes ließen die Mengen der vom Licht affizierten Molekeln unter versch. Versuchsbedingungen vergleichen; die elektrometrischen Messungen lieferten Kenntnisse über die bei der Bestrahlung auftretenden Aufladungen und deren Gesetze. Aus der

1) Z. wiss. Photogr. **6**. 29.
2) Proc. Cambridge Phil. Soc. (1) **11**. 431 (1901).
3) Inaug.-Dissert. Greifswald 1903.
4) Phys. Rev. **19**. 415 (1904). 5) Ann. Phys. (4) **27**. 450.

Digitized by Google

Zusammenstellung beider Gebiete ließ sich ein zusammenhängendes, alle Erscheinungen umfassendes Bild gewinnen. Das Gesamtergebnis der Stromstärkemessungen kann kurz gefaßt werden: 1. Die Stärke des lichtelektrischen Stromes ist der Lichtstärke und der Belichtungsfläche proportional. 2. Die Stärke des lichtelektrischen Stromes ist in weiten Grenzen von der Größe des Stromkreiswid. unabhängig. Es folgt daraus der Satz: Die Stärke des lichtelektrischen Stromes wird dadurch bedingt, daß in der Zeiteinheit eine bestimmte Zahl von Molekeln, die der Lichtstärke und der Belichtungsfläche proportional ist, verändert und die entsprechende Anzahl von Ladungen an die Elektrode abgegeben wird.

Aus der bestrahlten Schicht werden bei allen untersuchten Farbstoffen (Eosin, Uranin, Fluorescein, Cyanin, Malachitgrün, Rhodamin) die neg. Ladungen in die Lsg. weggetrieben, während die pos. sich an die Elektrode anlagern; der Strom fließt also in allen Fällen durch die Lsg. zu der bestrahlten Elektrode.

Es wurde festgestellt, daß die dem engen Band der stärksten Absorption entsprechenden Strahlen den bei weitem größten Teil des gesamten Effektes der Bestrahlung mit weißem Licht erzeugen. Da zwischen den untersuchten Farbstoffen auch ein nichtfluoreszenzfähiger ist, kann die Annahme eines notwendigen Zusammenhanges zwischen der Fluoreszenz und dem lichtelektrischen Effekt nicht aufrecht erhalten werden, während eine innige Verknüpfung zwischen dem lichtelektrischen Effekt und der starken selektiven Absorption aus dem oben Erwähnten unmittelbar folgt.

Die elektrometrischen Messungen haben ein annähernd logarithmisches Verhältnis zwischen den erreichbaren Aufladungen (als solche werden die Grenzwerte bezeichnet, denen sich die Aufladungen asymptotisch mit der Zeit nähern) und den Lichtstärken ergeben. Bedenkt man indes, daß die beobachtbaren Aufladungen einen Ausgleichvorgang darstellen, indem eine bestimmte Anzahl von Ladungen vom Licht pro Zeiteinheit erzeugt wird, einige Ladungen aber durch Diffusion und durch andere der Aufladung entgegenwirkende Prozesse (was kurzweg als „Verluste“ bezeichnet werden soll) entfernt werden, so kann man fragen, welche Aufladungen sich bei versch. Lichtstärken eingestellt hätten, wenn man die Verluste vermeiden könnte. Durch ein graphisches Extrapolationsverfahren ergab sich das, wenn auch vorläufig nicht mit wünschenswerter Genauigkeit festgestellte Resultat: unter Vermeidung der Verluste wächst die lichtelektrische Entladung bis zu einem bestimmten Grenzwert, der von der Lichtstärke unabhängig ist.

Digitized by Google

Zur Erklärung dieser Tatsachen entw. Goldmann folgende Anschauung. Durch die geeignete Bestrahlung der selektiv absorbierenden Molekeln werden Elektronen freigemacht. Diese besitzen dabei eine Anfangsgeschw., und durch diese kommt eine Trennung zwischen den zurückbleibenden pos., mit der Molekel verbundenen und den freien fortgehenden neg. Ladungen zustande; dabei werden die letzteren erst in tieferliegenden Schichten absorbiert. Die durch die pos. Ladungen bedingte Aufladung der Elektrode schreitet immer fort, bis sich ein stationäres Gleichgewicht zwischen den Geschww. der Aufladung und der Verluste einstellt. Im geschlossenen Kreis entsteht ein lichtelektrischer Strom und die Aufladung nimmt so lange zu, bis die Anzahl der Ladungen, die aus der bestrahlten Schicht vom Strome zu der Elektrode und durch Diffusion in die Ladung weggeführt werden, der Anzahl der durch die Bestrahlung erzeugten gleich wird. Bei fortschreitender Aufladung nimmt die Dichte der pos. Elektrizität und somit auch die Feldstärke zu, gegen die die ausfliegenden Elektronen Arbeit zu leisten haben. Es werden darum immer größere Anfangsgeschww. nötig, damit die Elektronen die an die Elektrode grenzende bestrahlte Schicht verlassen können, und eine entsprechend kleinere Zahl der Elektronen wird pro Zeiteinheit aus der Schicht weggehen, bis die Aufladung schließlich einen Potentialwert erreicht, bei welchem auch die schnellsten ausgelösten Ladungen zurückgehalten werden. Das ist der höchste und nur unter Vermeidung der Verluste erreichbare Wert der lichtelektrischen Aufladung. Daß er von der Lichtstärke unabhängig erscheint, wird durch die Entdeckung Lenards erklärlich, nach welcher die Anfangsgeschw. der durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zum Entweichen gebrachten Quanten nicht von der Intensität, sondern nur von der Qualität des erregenden Lichtes abhängt.

Die Betrachtungen zur Theorie der lichtelektrischen Ströme in Lsgg. können auch in andern Fällen, wo eine selektiv absorbierende, an die Elektrode grenzende Schicht belichtet wird und ein lichtelektrischer Strom entsteht, Anwendung finden und lassen manche unrichtige Deutungen der lichtelektrischen Messungen auch in den neuesten Arbeiten beseitigen. So hat M. Wildermann[1] aus den Messungen der lichtelektrischen Ströme an den Elementen mit lichtempfindlichen Elektroden Schlüsse über die maximale Arbeit, die vom lichtempfindlichen System unter der Lichtwirkung geleistet wird, gezogen. Er nahm dabei an, daß das Produkt aus der Stärke des

1) Jahrb. Elch. **14**. 244 (1907).

Digitized by Google

lichtelektrischen Stromes und dem Stromkreiswid., „die neue konstante elektromotorische Kraft", bei der gegebenen Zus. der Zelle und bei der gegebenen Belichtung eine vollständig definierte Größe ist. Goldmann hat einige Messungen an Wildermanns lichtgalvanischen Ketten (konstante, in bezug auf das Anion reversible Ketten) ausgeführt und gefunden, daß der lichtelektrische Strom sich bei der Vergrößerung des Wid. im Stromkreis zuerst wenig ändert. Die EMK nimmt also zuerst dem Stromkreiswid. proportional, dann immer langsamer zu. Sie ist auch bei der konstant gehaltenen Zus. der Zelle und konstanter Belichtung eine in weiten Grenzen veränderliche Größe. Sie darf darum keinesfalls als ein Maß für die maximale vom lichtempfindlichen System unter der Lichtwirkung geleistete Arbeit gedeutet werden. Somit ist der Wildermannschen Theorie der galvanischen durch Lichtwirkung erzeugten Ketten die Grundlage entzogen.

B. Walter[1] hat sich mit der Solarisation photographischer Platten beschäftigt, mit der Erscheinung also, daß die entw. Platte infolge allzu starker Belichtung kein Negativ, sondern bereits das Positiv zeigt. Es ergab sich, daß photographische Bromsilberplatten versch. Herkunft sich selbst bei gleicher Empfindlichkeit hinsichtlich ihrer Solarisierbarkeit oft ganz außerordentlich unterscheiden, und daß überhaupt ein Zusammenhang zwischen Solarisierbarkeit und Empfindlichkeit, wie bisher angenommen wurde, nicht besteht. Die Reihenfolge der Solarisierbarkeit der Platten versch. Herkunft ist eine andere für Röntgenstrahlen als wie für Lichtstrahlen, und wieder eine andere beim Claydeneffekt. Bei Anwendung versch. Entwickler tritt bei normaler Entw-dauer der Beginn der Solarisation, d. i. die maximale Schwärzung, stets annähernd für dieselbe Belichtung ein, obwohl die absolute Größe der Schwärzung hier eine sehr versch. sein kann. Zur Erklärung wird im Anschluß an Abney angenommen, daß das AgBr-Molekül bei zunehmender Belichtung zum mindesten zwei qualitativ versch. Phasen durchläuft, von denen die erste vom Entwickler reduziert, die zweite aber viel weniger angegriffen wird.

Zu der Frage über das Verhältnis von Absorption und Empfindlichkeit bei photographischen Präparaten bringt E. Lehmann[2] einen Beitrag. Man hatte die Frage nach dem Einfluß der Wellenlänge auf das Verhältnis von optischer Absorption zu photochem. Extinktion an sensibilisierten Trockenplatten studiert, war aber auf diesem

1) Ann. Phys. (4) **27**. 83.
2) Z. physik. Chem. **64**. 89.

Digitized by Google

nicht recht geeigneten Wege zu keinem eindeutigen Resultate gekommen. In der vorliegenden Arbeit wird nun gezeigt, daß beim Jodsilber eine Entscheidung dieser Frage möglich ist. Nach Bestimmung der Empfindlichkeits- und Absorptionsmaxima für die versch. bekannten Modifikationen wird festgestellt, daß für AgJ ohne Bindemittel und in Kollodium die Maxima von Absorption und Empfindlichkeit zusammenfallen. Weitere Beobachtungen ergaben den Einfluß des $AgNO_3$-Überschusses auf das spektrale Verhalten und zeigten, daß bei seinem Vorhandensein, ebenso wie im bindemittelfreien AgJ, ein einzelner scharfer Absorptionsstreifen besteht, während bei KJ-Überschuß zwei getrennte, schwächere und unschärfere Streifen auftreten. In Gelatine- und Gummiemulsionen wurde eine starke Verschiebung des Empfindlichkeitsmaximums gegen das Absorptionsmaximum gefunden, die in reiner Gelatine 16,65 $\mu\mu$ betrug. Eine Erklärung wurde durch die Annahme einer lichtempfindlichen org. Silbersalzverb. zu geben versucht. Es wurde ferner festgestellt, daß die gefundenen Resultate auch für Sensibilisierungsmaxima ihre Gültigkeit behalten. Bei der Ähnlichkeit der Silberhalogene in ihrem sonstigen Verhalten ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß die gefundenen Tatsachen auch beim AgBr und AgCl zutreffen, wo sie einer direkten Beobachtung nicht zugänglich sind, aber die größte praktische Bedeutung besitzen.

K. Schaum[1] zeigt in einem lesenswerten Vortrage, in welcher Weise die Photochemie sich bisher auf die Photographie hat anwenden lassen.

J. Plotnikow hat die von ihm schon früher[2] untersuchte photochem. Oxydation des Jodwasserstoffes durch Sauerstoff weiter verfolgt.[3] Es hatte sich früher ergeben, daß die Gschw. der Dunkelrk. proportional $[HCl]^{4/5}$, die der Lichtrk. aber proportional $[HCl]^{4/5}$ ist, daß also der Exponent durch das Licht verändert wird. Vf. hat damals die Vermutung geäußert, daß diese Veränderung des Exponenten durch die Anwesenheit irgendwelcher pos. Katalysatoren im HCl bedingt wird, deren Wirkung im Vergleich zu der stark beschleunigenden Wirkung des Lichtes sehr gering ist und bei der Bestrahlung zurücktritt. Ferner wurde damals eine allgemeine Formel für die Gschw. dieser photokatalytischen Rk. gegeben, in der die gesamte Gschw. als Summe der Gschww. der Dunkel- und der

1) Z. Elch. **14**. 483.
2) Jahrb. Elch. **14**. 246 (1907).
3) Z. physik. Chem. **64**. 215.

Digitized by Google

Lichtrk. dargestellt wird. Es wurde also der Gedanke geäußert, daß die Eigenschaften einer photokatalytischen Rk. additiv sind. In der vorliegenden Abhandlung werden diese Vermutungen bestätigt. Die beobachtete Exponentenänderung kann durch Zusatz eines bekannten Katalysator ($CuSO_4$) zum HCl erzielt werden. Die allgemeine Formel für die Geschw. der Sauerstoffabnahme nimmt folgende Gestalt an:

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = [K_d \cdot 10^{\alpha \cdot T} + K_L \cdot J \cdot 10^{\beta \cdot T}] \cdot (HCl)^{2/3} \cdot (KJ)^{2/3} \cdot (O_2).$$

Neben den umkehrbaren photochem. Vorgängen, wie sie z. B. in den von R. Luther untersuchten photochem. Zerss. der Silberhaloide[1] vorliegen, gibt es eine größere Anzahl von solchen, die nur „scheinbar“ oder „partiell“ umkehrbar sind. Die rote Lsg. des Ferrooxalats z. B. wird durch Stehen im Dunkeln grün, durch intensives Belichten wieder rot. Aber der Vorgang ist nicht umkehrbar; denn im Dunkeln wird das rote Ferrooxalat zum grünen Ferrisalz oxydiert, das dann im Lichte unter CO_2-Entw. wieder zu Ferrosalz reduziert wird. Es findet also in Wirklichkeit eine nicht umkehrbare Oxydation der Oxalsäure durch Luftsauerstoff zur Kohlensäure statt. Das Studium dieser pseudoreversiblen photochem. Vorgänge erhält noch dadurch ein größeres Interesse, daß die chem. Vorgänge in der Retina des Auges zu ihnen gehören. In Gemeinschaft mit Joh. Plotnikow hat R. Luther[2] einen derartigen Fall näher untersucht. Die Rk. $HJ + {}^1/_2O = J + {}^1/_2H_2O$ verläuft im Dunkeln langsam, im Lichte rasch und ist schon von Plotnikow[3] kinetisch untersucht worden. Der Vorgang ${}^1/_2H_3PO_3 + {}^1/_2H_2O + J = {}^1/_2H_3PO_4 + HJ$, der von Federlin[4] verfolgt worden ist, verläuft rasch und wird durch Licht nicht beeinflußt. Bringt man demnach ein Gemisch von H_3PO_3, O_2 und HJ im Lichte zusammen, so wird nach der ersten Rk. Jod ausgeschieden und in der zweiten, der Folgerk., wieder verbraucht werden. Die an sich sehr langsame Rk. $H_3PO_3 + {}^1/_2O = H_3PO_4$ wird also durch „Jod und Licht“ katalytisch beschleunigt. Die Jodabsch. des ersten Vorganges folgt nach Plotnikow der Gleichung $\frac{d(J)_1}{dt} = k_1 \cdot J \cdot ({}^1/_2O)$, wo J die Intensität des Lichtes ist. Die Gschw. der Jodabnahme in der zweiten Rk. ist nach Federlin $-\frac{d(J)_2}{dt} = k_2(J)$.

1) Z. physik. Chem. **30**. 628 (1899).
2) Ib. **61**. 513.
3) Ib. **58**. 214 (1907); Jahrb. Elch. **14**. 246 (1907).
4) Ib. **41**. 565 (1902).

Digitized by Google

Die gesamte Gschw. der Konz-änderung des Jods ist gleich der Summe der beiden partiellen, also:

$$\frac{d(J)}{dt} = \frac{d(J)_1}{dt} + \frac{d(J)_2}{dt} = k_1 \cdot J \cdot (^1/_2\,O) - k_2\,(J).$$

Je nach den Versuchsbedingungen, die bei der experimentellen Prüfung eingehalten werden, hat das Integral dieser Differentialgleichung eine versch. Gestalt. Bei konstanter Sauerstoffkonzentration ist z. B. $(J) = \frac{k_1}{k_2} \cdot J \cdot [1 - e^{-k_2 \cdot t}]$, wenn die Anfangskonz. des Jods gleich Null war. Bei variabler O_2-Konz. ist $(J) = \frac{(^1/_2\,O)_0 \cdot k \cdot J}{k \cdot J - k_2} (e^{-k_2 \cdot t} - e^{-k \cdot J \cdot t})$.

Die Versuche mit konstanter O_2-Konz. zeigten in Übereinstimmung mit der Theorie, daß die Gesetze der scheinbar umkehrbaren photochem. „Gleichgewichte“ denen der wahren weitgehend gleich sind. Die Gleichgewichtskonz. ist proportional der Lichtstärke, der Gschw. der photochem. Rk. und umgekehrt proportional der Gschw. der Dunkelrk. Durch Temp-erhöhung wird das Gleichgewicht zuungunsten der photochem. Rk. verschoben.

Über chem. Lichtwirkungen hat Fr. Weigert[1] weitergearbeitet. Er bringt eine Unters.[2] über die Ozonzers. durch Licht. Weigert hatte die Hypothese aufgestellt, daß sich durch die Bestrahlung in dem gasförmigen, mit Chlor versetzten System „Kerne“ bilden, welche, ähnlich wie bei der Wasserdampfkondensation als Kondensationskerne, als Rk-kerne dienen. Es wird also durch die Bestrahlung in dem Gase ein heterogener Katalysator erzeugt, an dem sich die Rk., die von selbst verlaufen muß, aber nicht lichtempfindlich zu sein braucht, abspielt. Die vorliegende Unters. über Ozonzers. ist eine quantitative Studie über derartige Rkk. Bei genügend starker Bestrahlung findet eine vollständige Zers. des Ozons statt, während das Chlor scheinbar nicht in Rk. tritt. Die Konz. des lichtabsorbierenden Halogens bleibt also bei konstantem Vol. ebenfalls konstant, so daß einfache Versuchsbedingungen vorliegen. Die Gschw. der O_3-Zers. wurde durch Messung der Druckvermehrung verfolgt. Die Zersgschw. steigt bei weitem nicht in dem Maße an wie die Konz. des Chlors, wächst aber fast ebenso schnell an wie die Lichtstärke. Man kann daher die Rk-gschw. in diesem Falle als Photometer zur Bestimmung der chem. wirksamen Lichtintensität benutzen. Die Rk-gschw. ist ferner der Größe der bestrahlten Oberfläche proportional,

1) Jahrb. Elch. **14**. 242 (1907).
2) Z. f. Elektroch. **14**. 591.

Digitized by Google

während der Temp-koeff. sehr klein ist. Zum Schluß diskutiert Weigert neben seiner Kerntheorie auch noch einige andere Erklärungsversuche.

In seinem Vortrage über die Photochemie der org. Verbb. stellt H. Stobbe[1] das gesamte, bisher bekannt gewordene Material zusammen. Aus der Übersicht geht hervor, daß wir zurzeit schon über ein recht beträchtliches Tatsachenmaterial in dieser Beziehung verfügen.

Seine eigenen Beiträge zur Photochemie org. Verbb. sind in einer Abhandlung H. Stobbes[2] über die Phototropieerscheinungen bei Fulgiden und anderen Stoffen enthalten. Die Stobbeschen Fulgide vom Typus $R_2C:C\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot C:CR_2$ werden durch Lichtstrahlen teils vorübergehend, teils aber dauernd verändert. Im ersten Falle geht der Vorgang im Dunkeln zurück, im zweiten Falle bilden sich anders konstituierte „Photoanhydride", die sich nicht wieder in das ursprüngliche Fulgid verwandeln lassen. Beide Erscheinungen, die auch nebeneinander herlaufen können, wurden am Triphenylfulgid eingehend untersucht.

Die Möglichkeit der Kohlensäureassimilation erörtert E. Baur[3] an einem Modell. Er hat beobachtet, daß die Rk. $Fe(C_2O_4)_3K_3 = Fe(C_2O_4)_2K_2 + {}^1/_2K_2C_2O_4 + CO_2$ nicht vollständig verläuft, sondern im diffusen Licht bei Zimmertemp. und in der Wärme im Dunkeln zum Stillstand kommt, lange bevor alles Ferrioxalat verbraucht ist. Beobachtet man anderseits eine Lsg. von Ferrooxalat in Kaliumoxalat unter einer CO_2-Atm., so kann man eine langsame CO_2-Absorption und damit einhergehende Bildung von Ferrioxalat beobachten. Die Potentiale der Ferro-Ferrioxalatelektrode, an der sich der Vorgang $Fe(C_2O_4)_2'' + C_2O_4'' + \ominus = Fe(C_2O_4)_3'''$ abspielt, gehorchen der Formel $\pi = 0{,}020 + 0{,}058 \lg \frac{[Fe(C_2O_4)_3'''][Fe(C_2O_4)_2''][C_2O_4'']}{}$. π ist auf die H-Elektrode bezogen. Beim Gleichgewicht kann das herrschende Potential zugleich als das reversible Potential des Vorgangs $2CO_2 = C_2O_4'' + 2\ominus$ betrachtet werden. Die Reduktion von CO_2 zur Oxalsäure bzw. die Bildung von Ferrioxalat aus Ferrooxalat und Kohlensäure ist eine Entstehung org. Verbindungen. Sieht man von photochem. Einrichtungen ab, welche es ermöglichen, die Energie des Lichtes zur Reduktion des CO_2 zu verwerten, so steht auf der unbelebten Erde in

1) Z. f. Elektroch. **14**. 473.
2) Lieb. Ann. **359**. 1.
3) Z. physik. Chem. **63**. 683.

Digitized by Google

erster Linie die Reduktionsenergie des zweiwertigen Eisens zur Verfügung. Bei Anwesenheit geeigneter Komplexbildner für Ferriion kann vielleicht das Potential des Ferroions so weit reduzierend ansteigen, daß die Umlagerung in Ferrioxalat möglich wird. Zur Ausführung dieser Reduktion läßt sich nun leicht die Energie des Lichtes verwenden, indem man die Ferro-Ferrioxalat-Kohlensäurelsg. in geeigneter Weise mit einer Lsg. kombiniert, aus der sich unter dem Einflusse des Lichtes O_2 entw. Baur sucht nun derartige Kombinationen und benutzt nach Versuchen mit Eisen-, Quecksilber-, Uran- und Cersalzen die Rk. zwischen AgCl und H_2O, die im Lichte O_2 entw. Als Assimilationsmodell wird ein Trog benutzt, der eine halbdurchlässige Wand und eine solche aus Photochlorid enthält. Die erste Wand ist durchlässig für $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $H^{\cdot}$ und Cl', nichtdurchlässig für die Eisenoxalsäurekomplexe und für die Oxalsäure selbst. Alle drei Kammern werden mit verd. Salzsäure gefüllt. Die äußere Kammer an der halbdurchlässigen Wand steht unter CO_2-Druck und ist mit Ferro- und Ferrioxalatlsg. gefüllt, so daß in der mittleren Kammer Ferro- und Ferriionen enthalten sind. Die Konzz. wählt man so, daß im Dunkeln Gleichgewicht herrscht. Wird nun die Photochloridkammer belichtet, so entw. sich O_2 und metallisches Ag, das durch die Photochloridwand hindurchdiffundiert und das Gleichgewicht der Ferro-Ferrilsg. der mittleren Kammer stört. Dadurch tritt eine Wanderung der Eisenionen in dem Sinne ein, daß sich in der Oxalatkammer Oxalsäure aus CO_2 bildet. Der Gesamtvorgang ist also: $2\,CO_2 + H_2O + \text{Licht} = H_2C_2O_4 + {}^1/_2\,O_2$.

E. Baur stellt dann den Begriff des „Lichtinhaltes“ auf und versteht darunter den Energiebetrag, der das chem. Potential des lichtempfindlichen Stoffes verändert. Nimmt ein lichtempfindlicher Stoff an einer Rk. teil, die sich im Lichte vollzieht, so muß die Wärmetönung dieser Rk. um den Energiebetrag des Lichtinhaltes von der Wärmetönung der Rk. im Dunkeln versch. sein. Baur versucht den Betrag des Lichtinhaltes aus der EMK der Photoketten und aus deren Temp-koeff. zu bestimmen. Er weist nach, daß der frei verwandelbare Lichtinhalt dem Logarithmus der Lichtstärke proportional ist. Er verfolgt dann weiter das An- und Abklingen des Lichtinhalts und weist auf die Ähnlichkeit mit dem An- und Abklingen der Phosphoreszenz hin.

Während man als erstes Assimilationsprodukt der CO_2 meist Formaldehyd annimmt, hält Baur das primäre Auftreten von Oxalsäure für wahrscheinlicher. Dafür sprechen auch die energetischen Verhältnisse zwischen CO_2, Formaldehyd und Oxalsäure.

Digitized by Google

Über chem. Umwandlungen durch Strahlenarten berichtet C. Neuberg.[1] Er hat eine Reihe von katalytischen Rkk. des Sonnenlichtes untersucht, indem org. Stoffe in Ggw. von Uransalzen bestrahlt und zerlegt wurden.

G. Ciamician und P. Silber[2] haben ihre Unterss. über chem. Lichtwirkungen fortgesetzt und das Cyclohexanon und einige Homologe durch Sonnenlicht hydrolysiert, wobei in der wäss. Lsg. Capronsäure nachgewiesen wurde.

Einen ausführlichen Vortrag über die chem. Wirkungen des Lichtes, im besonderen über seine eigenen Unterss., hat G. Ciamician[3] gehalten.

Seitdem nachgewiesen ist, daß das P_2O_3 die Leitf. der Phosphorluft erregt, lag die Vermutung nahe, daß dieses Oxydationsprodukt auch beim Leuchten des Phosphors wesentlich beteiligt ist. Ernst Scharff[4] hat das Trioxyd und im Anschluß daran auch das Sulfür P_4S_3 auf die Leuchterscheinungen beim Erwärmen und bei versch. Drucken untersucht. Er fand, daß die beim P bisweilen auftretenden leuchtenden Wolken und das intermittierende Leuchten durch das P_2O_3 bedingt sind. Der Oxydationsprozeß des P_2O_3 in Luft verläuft stoßweise. Mit steigender Temp. vermehren sich die Stöße in der Zeiteinheit, und das hellste Leuchten ist nur eine ununterbrochene Reihenfolge solcher Stöße. In ganz trockenem O_2 leuchtet P_2O_3 innerhalb der Druckgrenzen 100 bis 800 mm zwischen 19 bis 60° nicht. Enthält der O_2 Spuren von H_2O, so tritt die Oxydation des P_2O_3-Dampfes unter Leuchten wieder ein. Der Einfluß des Druckes konnte nur angenähert ermittelt werden, da viele unkontrollierbare Faktoren, wie Verdampfungsgeschw., Diffusion, Tempschwankungen, auf die Leuchterscheinungen von Einfluß sind. Es zeigte sich jedoch klar, daß der Leuchtprozeß rückläufig ist. Bei Druckerniedrigung findet das intermittierende und dann das permanente Leuchten statt, von welchem man durch Druckerhöhung über das intermittierende Leuchten wieder zur Auslöschung gelangt. Das Phosphorsulfür P_4S_3 verhielt sich im allgemeinen ebenso wie das Trioxyd, und auch beim Phosphor konnte festgestellt werden, daß der Verlauf der Leuchterscheinung prinzipiell identisch ist mit den Leuchtprozessen beim P_2O_3 und beim P_4S_3. Zum Schluß wurde der hemmende Einfluß versch. org. Dämpfe auf die Leuchterscheinungen

1) Biochem. Z. **13**. 305.
2) Berl. Ber. **41**. 1071, 1928.
3) Bull. soc. chim. [4] **3**. 1.
4) Z. physik. Chem. **62**. 179.

Digitized by Google

des P_2O_3 und P_4S_3 untersucht und dabei wurden die Ergebnisse Centnerszwers[1] bestätigt, der die hemmende Wirkung dieser Dämpfe auf das Leuchten des Phosphors festgestellt hatte.

J. R. Mourelo hatte beobachtet, daß gewisse Calciumsulfidpräparate unter dem Einflusse des Lichtes ohne direkte Insolation eine violette Färbung annehmen, ohne dabei ihre phosphoreszierenden Eigenschaften zu verlieren. Eine Unters.[2] dieser Erscheinung zeigte nun, daß der Farbenwechsel und die Phosphoreszenz voneinander unabhängig sind.

Eine recht merkwürdige Erscheinung wollen R. H. McKee und E. J. Berkheiser[3] beobachtet haben. Die p-Aminobenzolsulfosäure soll ihre beiden Moleküle Kristallwasser im Lichte und bei niedriger Temp. schneller verlieren als im Dunkeln und bei höherer Temp. Es scheint doch recht zweifelhaft zu sein, daß das Kristallwasser durch Licht beeinflußt wird.

Die Tribolumineszenz ist nach A. Karl[4] unter den Mineralien viel weiter verbreitet, als man bisher angenommen hat. Er konnte sie beim Thoriumoxyd, Titansäure, Wolframsäure, Zirkon, Calciumsulfid usw. nachweisen. Sie tritt ebenso wie die Phosphoreszenz nicht bei reinen Stoffen, sondern nur bei festen Lsgg. auf.

Auch D. Gernez hat zwei Unterss. über Tribolumineszenz veröffentlicht[5], ohne irgendwelche Gesetzmäßigkeiten aufdecken zu können.

Eine zusammenfassende Darst. des Gebietes der Chemilumineszenz gibt M. Trautz.[6]

Die Wirkung des Lichtes auf das kristallinische Selen ist eine zweifache. Es vermag den Wid. der Se-Zellen zu ändern, ferner eine EMK in ihnen zu erzeugen. Demgemäß unterscheidet Chr. Ries[7] feste Se-Elemente, die bei Belichtung ihren Wid. ändern, und photoelektromotorisch wirksame Elemente, die fest oder galvanisch sein können. Auf Grund seiner Versuche zur Darst. der empfindlichsten Wid-elemente empfiehlt er: Selenpräparate müssen erst im amorphen Zustand hergestellt und durch nochmalige Erwärmung in die kristallinische Modifikation übergeführt werden. Sie sind langsam bei 195° zu erwärmen, ungefähr $^1/_2$ Stunde auf dieser Temp. zu erhalten und

1) Z. physik. Chem. **26**. 1 (1898).
2) Arch. Sc phys. et nat. Genève [4] **25**. 15.
3) Am. Chem. J. **40**. 303.
4) C. r. **146**. 1104.
5) Ib. **147**. 11; Ann. chim. phys. (8) **15**. 516.
6) Chemikerz. **32**. 601.
7) Physik. Z. **9**. 164.

Digitized by Google

rasch abzukühlen. Was die Photoelemente anbetrifft, so fließt der Photostrom stets in der Richtung der Lichtstrahlen, d. h. von der beschatteten Selenelektrode durch die Fl. zur belichteten. Polarisation kann den Photoeffekt ganz bedeutend fördern, aber auch vollständig vernichten. War die belichtete Elektrode mit dem pos. Pol verbunden, so begünstigt schwächere Polarisation den Effekt bedeutend, während ihn starke Polarisation schwächen kann. War aber die belichtete Elektrode mit dem neg. Pol verbunden, so schwächt schon geringere Polarisation den Effekt, um ihn schließlich ganz zu vernichten. Die Polarisation hat also nicht auf die Richtung, sondern nur auf die Stärke des photoelektrischen Stromes einen Einfluß.

Im Anschluß an eine Arbeit von Schrott[1] führt Chr. Ries[2] dann weiter aus, daß amorphes Selen, das ohne Unterbrechung bis kurz vor den Schmelzpunkt erhitzt worden ist, je nach der Dauer der Erhitzung und der Art der Abkühlung innerhalb mehr oder weniger weiter Grenzen einen pos. Temp-koeff. des Wid. besitzt. Dieser ist zwar während der Abkühlung und auch noch kurz nach derselben labil, doch zeigen sich schon nach wenigen Tagen die Wendepunkte (Maxima und Minima) konstant, so daß sie auch durch größere Temp-schwankungen unterhalb 90° nicht beeinflußt werden. Ries bringt dann eine Unterscheidung des kristallinischen Selens in zwei Arten α und β. α hat neg. Temp-koeff. des Wid. und pos. Lichtempfindlichkeit, β hat teilweise pos. Temp-koeff. und neg. Lichtempfindlichkeit. Er glaubt, seine Einteilung mit den R. Marcschen Ergebnissen vereinigen zu können.

In einer dritten Arbeit untersucht Chr. Ries[3] den Einfluß der Feuchtigkeit auf die elektrischen Eigenschaften des Se, die die Ursache vieler widersprechender Beobachtungen gewesen ist. Er behauptet, daß auch die bei Konstanthalten auf Tempp. über 200° beobachtete Wid-zunahme auf einer Verdampfung beruht und der Feuchtigkeit zuzuschreiben ist. Diese Verdampfung würde dann immer zugleich mit der Wärmeabgabe des Se vor sich gehen. Betrachtet man nämlich die R. Marcschen Kurven über die Wärmetönungen, so sieht man je ein Maximum bei 100 bis 130° und bei 200 bis 210°, also gerade bei den Tempp., bei denen die Verdampfung stattfindet. Die Se-Zellen, die nach dem oben angegebenen Verfahren hergestellt worden sind, haben die Eigenschaft, daß sie allmählich Feuchtigkeit in sich aufnehmen, wodurch ihre Leitf. bis

1) Physik. Z. 8. 42 (1907).
2) Ib. 9. 228.
3) Ib. 9. 569.

Digitized by Google

zu einem Maximum anwächst. Die neg. Lichtempfindlichkeit bzw. die Leitf-abnahme ist eine nur scheinbare, indem die durch Feuchtigkeit bewirkten Vorgänge (Polarisationserscheinungen usw.) die pos. Lichtempfindlichkeit überdecken. Erst bei der Abdunkelung kommt der Photoeffekt durch die sofortige Leitf-zunahme momentan wieder zur Geltung. Vf. stellt nun, um die Feuchtigkeitseinflüsse zu beseitigen, Se-Zellen im Luftbade her. Das Verhalten der Präparate, welche im Luftbade hergestellt worden sind, ist besonders von der Höhe der Erhitzungstemp. und der Dauer der Abkühlung abhängig. Rasche Kühlung liefert stets normale Präparate, die ziemlich unempfindlich gegen Feuchtigkeit sind. Bei äußerst langsamer Abkühlung dagegen entsteht hygroskopisches Se, an dem man anomale Vorgänge beobachtet. Es empfiehlt sich daher, Se-Zellen in evakuierte Röhren einzuschließen.

Vor einigen Jahren hatten sich Fr. Haber und F. Richardt[1] mit den Vorgängen beschäftigt, welche im Innenkegel einer mit starkem Primärluftzusatz brennenden Bunsenflamme stattfinden. Dieser Innenkegel stellt eine stehende Explosion dar, deren Ort durch die Bedingung bestimmt ist, daß die Fortpflanzungsgschw. der Entzündung der Zuströmungsgschw. des explosiblen Gases entgegengesetzt gleich ist. Diese Explosionsschicht ist sehr dünn und kennzeichnet sich dem Auge durch lebhaftes grünes Licht, welches durch Farbe und Stärke sich scharf von der Strahlung der Gase unterscheidet, die aus der Explosionszone hervorgehen. Haber und Richardt schließen nun, daß es sich bei dem Leuchten der Explosionszone um ein Lumineszenzphänomen handelt, welches durch den Vorgang der Rk. hervorgebracht wird. Hiergegen wandte sich E. Baur.[2] Er betont, daß man den Zus-unterschied der Gase in der Explosionszone und nach dem Verlassen derselben die Verschiedenheit des Leuchtens bei gleicher Temp. erklären kann, wenn man dem Methan ein sehr hohes Strahlungsvermögen zuschreibt. Zur Entscheidung dieser Fragen hat B. S. Lacy[3] einige Versuche angestellt, indem er in das „Zwischengas", welches dem grünen Innenkegel entsteigt, Methan einleitete und den Leuchteffekt beobachtete. Es ergab sich, daß das Methan nur dann sichtbar wird und leuchtet, wenn es brennt. Demnach ist die Baursche Vorstellung unzutreffend. Die von Haber und Richardt vertretene Vorstellung, nach der das Leuchten des Innenkegels ein Chemilumineszenzlicht ist, dürfte damit bewiesen sein.

1) Z. anorg. Chem. **38**. 1 (1904).
2) Kurzer Abriß der Spektroskopie und Kolorimetrie, Leipzig 1907.
3) Z. physik. Chem. **64**. 633.

Digitized by Google

VII. Leitfähigkeit.

Allgemeines. — In der Reihe der Ostwaldschen Klassiker der exakten Wissenschaften sind nun auch die Untersuchungen über die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte von Sv. Arrhenius[1], übersetzt von A. Hamburger und herausgegeben von O. Sackur, erschienen. Eine Empfehlung dieser grundlegenden Abhandlung, die durch Anmerkungen von Sackur und von Arrhenius selbst ergänzt ist, erübrigt sich von selbst.

Von der Elektrochemie H. Danneels ist in der Göschenschen Sammlung[2] das zweite Bändchen erschienen, das in recht klarer Weise die elch. Meßmethoden, die Leitf. von Elektrolyten und die Elch. der Lsgg. vorträgt. Das weite Gebiet ist in vorzüglicher Weise auf engem Raume zusammengetragen und entspricht in seiner Reichhaltigkeit bei weitem nicht dem erstaunlich billigen Preise des Werkchens.

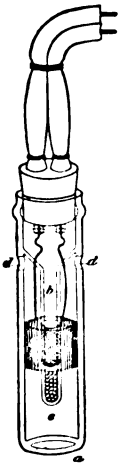


Fig. 14.

Um dem Leitf-gefäß eine geometrisch möglichst einfache und recht instruktive Form zu geben, benutzt A. W. Smith[3] ein starkwandiges Glasrohr mit seitlich angesetztem Füllstutzen, dessen offene Enden durch die platinierten Elektrodenplatten abgeschlossen werden. Einen Vorteil vor den üblichen Leitf-gefäßen kann der Berichterstatter in dieser Form nicht erkennen.

Um den Wid. eines Elektrolyten unter Benutzung des städtischen Gleichstroms bestimmen zu können, schlägt G. Athanasiadis[4] die Benutzung eines Differentialtelephons in der Wheatstoneschen Brücke vor. Irgendwelche Vorzüge gegenüber der üblichen Wechselstrommethode sind nicht ersichtlich.

Um die Verunreinigungen von Flüssen durch Fabrikabwässer nachweisen zu können, bedient sich M. Pleißner[5] der Messung der Leitf. des Wassers. Er hat im Kaiserl. Gesundheitsamte eine Apparatur zusammengestellt (Fig. 14), welche die Bestimmung an Ort und Stelle auszuführen gestattet und die erforderlichen Instrumente enthält. Die Elektroden bestehen aus Platindrahtnetz, das auf Jenenser Geräteglas aufgeschmolzen ist, und sind durch geeignete Belastung

1) Verlag von W. Engelmann, Leipzig.
2) Sammlung Göschen, Leipzig.
3) Science **27**. 635.
4) Physik. Z. **9**. 225.
5) Arbeit. Kaiserl. Gesundheitsamt **28**. 444.

Digitized by Google

zu einer Tauchelektrode ausgebildet, die in das zu kontrollierende Gewässer hineingehängt wird.

Die Kontrolle des Wassers durch Leitf-messungen wird auch von Poda[1] vorgeschlagen, der dabei eine Abhängigkeit des Leitv. von der Witterung feststellt.

Man hat bisher sowohl zwischen der inneren Reibung η und dem mol. Leitv. μ, als auch zwischen η und der Diffusionskonst. D gesetzmäßige Beziehungen aufgefunden. Hieran anschließend hat sich L. Pissarjewsky und E. Karp[2] die Vermutung aufgedrängt, daß für einen gegebenen Elektrolyten vom Diss-grad α die Beziehung $D \cdot \frac{\eta}{\alpha} = K$ gilt, und zwar unabhängig vom Lsg-mittel. Ferner soll für alle Elektrolyte in allen Lsg-mitteln gelten $D \cdot \sqrt{M} \cdot \frac{\eta}{\alpha} = K$, wenn M das Mol-gewicht der gelösten Substanz ist. Die Vff. zeigen an einer Reihe von Beispielen, daß diese beiden Beziehungen annähernd zutreffen, und daß die Konst. des letzten Ausdruckes bei J liegt. Voraussetzung ist, daß der Elektrolyt normal diss. und keine Komplexe und dergleichen bildet.

Mit den Beziehungen zwischen der Leitf. und der Viskosität der Lsgg. hat sich W. H. Green[3] in zwei Abhandlungen beschäftigt. Er prüft zuerst die bisher aufgestellten Formeln, welche die Abhängigkeit der Viskosität einer Lsg. von der Konz. darstellen, indem er bei 18° und 25° die Viskositätskonz-kurve für Rohrzuckerlsgg. bestimmt. Da die alten Formeln nicht stimmen, was ja wohlbekannt ist, so stellt er eine neue auf, die allerdings ebenfalls nur mäßig zutrifft und auch keine theoretische Grundlage besitzt. Ist v das Vol. des gelösten Stoffes, w das Vol. des Lsg-mittels, bezogen auf die Einheit des Vol. der Lsg., so ist die Beziehung zwischen den Viskositäten der Lsgg. gegeben durch den Ausdruck $\frac{\eta}{\eta_0} = A^{\frac{v}{w}}$.

In der zweiten Abhandlung prüft Green dann die schon früher behauptete Proportionalität zwischen der Ionenbew. und der Fluidität der Lsg. Er bestimmt die Leitf. von Lithiumchloridlsgg., deren Fluidität durch Zusatz von Rohrzucker verändert wurde. Es ergab sich, daß die vermutete Proportionalität nicht vorlag. Da die Ionisation des LiCl durch den Rohrzuckerzusatz nicht merklich geändert wird, so ergibt sich aus den Messungen, daß die Ionengschw. an-

1) Z. angew. Chem. **21**. 777.
2) Z. physik. Chem. **63**. 257; J. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**. 559.
3) Proc. Chem. Soc. **24**. 187; J. Chem Soc. **93**. 2023, 2049.

Digitized by Google

nähernd der $^2/_3$-Potenz der Fluidität proportional ist. Es wird dann weiter ausgeführt, daß auch bei gleichen Fluiditäten versch. Ionengschww. möglich sind. Zum Schluß kritisiert Green eine Abhandlung von H. Hartley, N. G. Thomas und M. P. Applebey,[1] in der die Leitf. und innere Reibung von Lsgg. von $LiNO_3$ in Wasser-Pyridinmischungen untersucht worden war.

Die mol. Leitf. nichtwäss. Lsgg. ist in einigen Fällen dadurch bemerkenswert, daß sie mit steigender Verd. nicht wächst, sondern gelegentlich auch abnimmt oder auch ein Maximum durchläuft. Die theoretischen Erklärungen, welche Steele, McIntosh und Archibald[2] für diesen anomalen Gang gegeben haben, werden von W. Plotnikow[3] nicht anerkannt. Da man auch in wäss. Lsgg. die Bildung von Komplexen zwischen Ionen und Wassermolekülen annehmen muß, so bringt die Annahme der Entstehung derartiger Komplexe in nichtwäss. Lsg-mitteln keine Erklärung für den anomalen Verlauf der Leitf-kurve.

Auf eine eigentümliche Beziehung zwischen elektrischer Leitf. und Temp. weisen E. Rasch und W. Hinrichsen[4] im Anschluß an einen Vortrag von J. Königsberger[5] hin. Königsberger hatte geäußert, daß für die Abhängigkeit der elektrischen Leitf. schlechter Leiter (Bleiglanz, Zinnstein usw.) von der Temp. die van't Hoffsche Gleichung $\frac{d \ln \varkappa}{d T} = - \frac{q}{R T^2}$ gelten müsse. Dieser Gedanke, den Hinrichsen schon vorher angedeutet hatte, wird nun weiter ausgeführt. Die Anwendung der van't Hoffschen Gleichung auf die elektrische Leitf. führt Rasch und Hinrichsen zu der Gleichung: $\frac{d \varkappa}{\varkappa} = \frac{\nu' \cdot d T}{T^2}$, wo $\varkappa$ die Leitf. und ν' eine Konst., vermutlich eine Wärmegröße bedeutet. Durch Integration erhält man hieraus $\ln x = -\frac{\nu'}{T} + C'$, oder wenn man statt der Leitf. den reziproken Wid. W in Rechnung setzt, $\lg W = \frac{\nu}{T} + C$. Es ist also zu erwarten, daß die Kurve, welche die Abhängigkeit von $\lg W$ von der Temp-größe $\frac{1}{T}$ darstellt, eine Gerade ist. Diese Beziehung wird nun an $SbCl_3$, an weißem, grünem und an Bleiglas, an Porzellan,

1) Proc. Chem. Soc. **24**. 22; J. Chem. Soc. **93**. 538.
2) Jahrb. Elch. **12**. 330 (1905).
3) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**. 1243.
4) Z. f. Elektroch. **14**. 41.
5) Physik. Z. **8**. 833 (1907).

Digitized by Google

an Leinöl, an Wasser und Eis, an Bogenlichtelektroden aus Zirkonoxyd und Yttria mit gutem Erfolg geprüft.

Aus dem Verlauf der Kurven lassen sich Folgerungen ziehen, die für Fragen der Materialprüfung von praktischer Bedeutung sein können. Macht man nämlich die an sich sehr wahrscheinliche Annahme, daß die Isolationsfähigkeit eines Materials um so größer sein wird, je größer sein elektrischer Wid. ist, so folgt aus dem Verlauf der Kurven und der zugehörigen Zahlen, daß z. B. Porzellan unterhalb 50 bis 60° den elektrische Strom weniger gut zu leiten vermag als Leinöl, also ein besserer Isolator sein wird. Bei höheren Wärmegraden hingegen übertrifft Leinöl das Porzellan um so mehr, je höhere Tempp. angewendet werden.

Auch in theoretischer Hinsicht scheint die Beziehung $\ln \varkappa = -\frac{\nu'}{T} + C'$, oder nach Eliminierung der Integrationskonstt. durch Anwendung der Grenzbedingung $T = \infty$, $\frac{\varkappa}{\varkappa_\infty} = e^{-\frac{\nu}{T}}$, vielversprechend zu sein. Der Ausdruck $\frac{\varkappa}{\varkappa_\infty}$ legt sofort Beziehungen zum Diss-grad geschmolzener Elektrolyte nahe, nur daß hier $\varkappa_\infty$ sich auf Leitf. bei unendlich hoher Temperatur, nicht wie im Falle der wäss. Lsgg. bei unendlicher Verd. bezieht. In noch höherem Grade als bei wäss. Lsgg. dürfte dann für geschmolzene Elektrolyte ein Einfluß der inneren Reibung auf die aus Leitf-messungen berechneten Diss-grade zu erwarten sein. Schließlich läßt sich vermuten, daß die Ähnlichkeit zwischen dem Einfluß der Temp. erhitzter und der Verd. gelöster Elektrolyte sich nur nicht auf das Leitv., sondern auch auf die EMK erstreckt. Es erscheint also möglich, durch Zusammenbringen zweier versch. heißer Massen des gleichen Materials in ähnlicher Weise Spannungsunterschiede zu erzeugen, wie im Falle gelöster Elektrolyte mittels versch. konz. Lsgg.

Im Anschluß an diese Arbeit machen E. Rasch und F. W. Hinrichsen[1] noch auf eine Beziehung aufmerksam, welche die Abhängigkeit der Ionenbew. in Wasser gelöster Elektrolyte von der Temp. wiedergibt. Bezeichnet man die Ionenbew. bei 18° mit l_{18} und den dazu gehörigen Temp-koeff. mit α_{18}, so ist $\alpha_{18} \cdot \lg l_{18} = A = \text{konst.}$ Aus dem Zahlenmaterial geht hervor, daß die Konstanz des Ausdrucks $A = \alpha_{18} \cdot \lg l_{18}$ befriedigend ist, zumal für die einwertigen Ionen. Nur die Werte für NO_3' und ClO_3' weichen etwas ab. Jedenfalls scheint

1) Z. f. Elektroch. 14. 46.

Digitized by Google

die Konst. A, im Mittel etwa gleich $0{,}039_1$, universelle Gültigkeit zu besitzen.

Zu dieser Beziehung, welche also den Temp-koeff. der Ionenbeww. in Wasser als Funktion der Bew. selbst darstellt, äußert sich nun Fr. Kohlrausch[1] ausführlich. Er hatte schon früher beobachtet, daß einem größeren l ein kleineres α bei einwertigen Ionen entspricht. Durch den Rasch-Hinrichsenschen logarithmischen Ausdruck $\alpha = \frac{A}{\lg l}$ werden die Beziehungen zwischen α und l indessen nur scheinbar in so einfacher Weise festgelegt. Denn die Formel bedarf aus inneren Gründen einer Ergänzung durch den Zusatz einer zweiten Konst. oder, was dasselbe ist, durch die Festlegung der für die Bew. gewählten Einheit. Die Notwendigkeit einer zweiten Konst. liegt darin, daß l eine benannte Zahl und daher nicht ohne weiteres logarithmierbar ist; denn l bedeutet ja das Produkt aus der reinen Zahl l und der Einheit des Leitv., und der Logarithmus ist also $= \lg l + \lg$ (Einheit des LV), wo der zweite Teil keinen verständlichen Sinn hat. In einem Naturgesetz kommt deswegen der Logarithmus einer benannten Zahl μ tatsächlich immer so vor, z. B. auch in der vorangehenden Abhandlung von Rasch und Hinrichsen, daß die Benennung des Numerus durch eine Konst. des Gesetzes herausfällt, in der Form $\lg \frac{\mu}{c}$ oder $\lg \mu - C$, wo c oder 10^C eine Größe von den gleichen Maßdimensionen wie μ vorstellt. Führt man diese Ergänzung in die Formel ein, so leistet sie auch unvergleichlich viel mehr, als die ursprüngliche von Rasch und Hinrichsen vorgeschlagene Form.

Die gefundene Beziehung zwischen α und l gilt nur für einwertige einfache Ionen, nicht aber, wie auch Rasch und Hinrichsen gefunden haben, für einwertige zusammengesetzte oder für mehrwertige Ionen. Kohlrausch äußert sich nun über die Ursache, die voraussehen läßt, daß nicht die Ionen aller Gattungen denselben Beziehungen folgen. Aus dem ganzen Temp-verhalten muß man den Schluß ziehen, daß der Ionenwid. wesentlich bedingt ist durch Wasserhüllen, die dem Ion, je nach seiner Individualität in versch. Größe, anhaften, d. h. mit ihm wandern. Macht man die Annahme, daß der elektrolytische Wid. eines Ions wesentlich in dem mol. Reibungswid. seiner Wasserhülle besteht, also um so größer ist, je mehr Wasserteilchen mitwandern, so wird eine Reihe von Er-

1) Z. f. Elektroch. **14**. 129.

Digitized by Google

scheinungen begreiflich, die sonst unvermittelt dastehen. Die Temp. wirkt auf den elektrolytischen Wid. mit derselben Größenordnung ein, wie auf die Viskosität des Wassers, und zwar nähern sich in dieser Hinsicht die wenigst beweglichen, d. h. die durch eine dicke Wasserhülle ihrer Individualität am meisten entkleideten Ionen dem Temp-koeff. der Wasserreibung. Weiter konvergieren die Formeln, welche die Temp-abhängigkeit in weiteren Grenzen darstellen, nach unten verfolgt, noch ungefähr demselben Nullpunkte der Leitf.; zu nahe dem gleichen Nullpunkte für die Fluidität des Wassers führt auch die Temp-formel der Wasserreibung. Endlich aber ist auch die Tatsache, daß die Bew. und ihr Temp-koeff. bei so mannigfaltigen Körpern wie Alkalimetalle, Ag, Cl, Tl, durch ein und dasselbe Gesetz miteinander verknüpft sind, ohne eine Vermittlung fast widersinnig. Es muß offenbar etwas da sein, was die grundversch. Einzelnatur dieser Ionen aus dem Zusammenhange eliminiert. Dieses Dritte, allen Vorgängen Gemeinsame, kann man nur im Lsg-mittel suchen, und in der Tat, durch die Annahme, daß der Ionenwid. nicht die direkte Äußerung einer Eigenschaft des Ions ist, sondern daß die direkte Wirkung des letzteren nur im Binden ungleicher Wasserhüllen besteht, wird der gesetzmäßige Zusammenhang zwischen der Größe der Bew. und der Größe ihrer Temp-koeff., wenn auch vorerst noch nicht im einzelnen verfolgbar, so doch wenigstens durchsichtig. Man ist nicht mehr verwundert, wenn der Temp-einfluß auf Ionen von großem Wid., d. h. von dicken Wasserhüllen, sich dem Einfluß auf die Reibung des Wassers selbst nähert. Daß der Temp-einfluß auf die beweglicheren Ionen nicht genau derselbe ist, haben wir irgendeiner Art von Mitwirkung des Ionenkernes zuzuschreiben, sei es einer direkten auf die Reibung im Lsg-mittel oder einer Wirkung, die darin besteht, daß die gebundene Wassermenge von der Temp. abhängt.

Diese Deutung läßt nun voraussehen, daß die Größenordnung zwischen l und α sich auf Ionen von bestimmter Konstitution beschränkt, daß die einwertigen für sich eine Gruppe bilden. Sowohl mehrwertige Elemente, wie auch zusammengesetzte Ionen bieten für die mitwandernden Mengen des Lsg-mittels andere Bedingungen, durch welche auch der Temp-koeff. beeinflußt werden muß. Es ist zu erwarten, daß die übrigen Ionen sich den einwertigen ähnlich verhalten, daß sie aber andere Größenbeziehungen aufweisen, daß sie Gruppen für sich bilden werden. Dies scheint auch zuzutreffen, soweit es aus dem bisherigen lückenhaften Materiale hervorgeht.

Für die Beziehung zwischen α und l stellt Kohlrausch versch. Formeln auf, die die Beobachtungen an den einwertigen Elementionen

Digitized by Google

sehr gut wiedergeben, besser natürlich, infolge der vermehrten Konstt., als die Rasch-Hinrichsensche Formel:

I. $\alpha = P + \frac{Q}{R+l}$. Es ist $P = 0{,}0136$, $Q = 0{,}67$ und $R = 18{,}5$.

II. $\alpha = a + b \cdot \frac{1}{t} + c\left(\frac{1}{t}\right)^2$, wo $a = 0{,}01341$, $b = 0{,}640$ und $c = -6{,}94$ ist.

III. $\alpha = \frac{A}{c + \lg l}$, wo $A = 0{,}03481$ und $C = -0{,}207$ ist.

N. Dagostino[1] hat festgestellt, daß der elektrische Wid. von Metallen durch ein Magnetfeld beeinflußt wird. Irgendeine Gesetzmäßigkeit konnte er bisher nicht auffinden.

B. Bronislawski[2] hat sich mit den Beziehungen zwischen elektromagnetischen Wellen und der Leitf. der Stoffe beschäftigt, welche der Einwirkung dieser Wellen unterworfen sind. Eine Kritik der Ansichten, die hier nicht wiedergegeben werden sollen, wäre sehr angebracht.

W. Kurbatow[3] will das Gesetz von Wiedemann und Franz über das Verhältnis von elektrischer und Wärmeleitf. dahin modifizieren, daß dieses Verhältnis nur für jede Metallgruppe des periodischen Systems konstant ist.

Leitfähigkeit wässeriger Lösungen. — Um eine größere Menge von Leitf-wasser ohne vorhergehende chem. Behandlung des gewöhnlichen, destillierten Wassers und ohne besondere Vorsichtsmaßregeln durch eine einmalige Destillation zu erhalten, haben H. Hartley, N. P. Campbell und R. H. Poole[4] einen App. konstruiert, mit dessen Hilfe sie ein Wasser von einer Leitf. von $0{,}75 \cdot 10^{-6}$ reziproken Ohm erhielten. Bei schwachen Elektrolyten durchläuft die elektrische Leitf. mit wachsenden Tempp. ein Maximum.

Den Einfluß der Konz. der Lsgg. auf die Temp. des Maximums hat H. Wegelius[5] untersucht, und zwar bei der unterphosphorigen und bei der Phosphorsäure. In folgender Tabelle auf S. 320 ist μ das maximale Äqu-leitv., der Temp. t und der Normalität n entsprechend.

Die Optimumtemp. steigt also mit der Verd. stark an, namentlich bei kleineren Konzz., um bei großen Verdd. zu verschwinden oder aber über die Siedetemp. der Lsgg. zu steigen. Merkwürdiger

1) Atti R. Accad. Lincei [5] **17**. I, 531.
2) Bull. acad roy. Belg. **1908**. 708.
3) J. Russ. Phys. Chem. Ges **40**. 1907.
4) Proc. Chem. Soc. **24**. 47; J. Chem. Soc. **93**. 428.
5) Z. Elch. **14**. 514.

Digitized by Google

H_3PO_2			H_3PO_4		
n	t	μ	n	t	μ
5,75	67,7—76,2	57,1	54,3	—	—
1,25	53,0—55,0	113,3	2,715	75,3—78,4	20,7
0,995	50,3—53,3	119,0	1,955	67,0—73,6	24,8
0,328	68,1—71,3	185,7	0,217	74,5—83,2	43,7
0,12	85,5—89,7	207,4	0,0108	—	—
0,0472	—	—	0,00217	—	—
0,0001	—	—			

aber erscheint die Steigerung der Optimumtemp. mit der Konz. bei den konz. Lsgg., die aus den Tabellen deutlich hervorgeht. Zur Erklärung dieses Minimums der Optimumtemp. wird folgende Überlegung angestellt. Wenn die Ionenbew. j in geeignetem Maße ausgedrückt wird, hat man $\mu = j \cdot \alpha \cdot c$, wo α und c den Diss-grad und die Normalität bezeichnen. Hieraus folgt $\frac{d\ln\mu}{dt} = \frac{d\ln\alpha}{dt} + \frac{d\ln j}{dt}$. Setzen wir einen binären Elektrolyten und die Gütigkeit des Ostwaldschen Verd-gesetzes voraus, so ist $\frac{d\ln\frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)}}{dt} = \frac{Q}{RT^2}$. Sieht man von der Dilatation durch Temp-steigerung ab, so ergibt sich hieraus $\frac{2d\ln\alpha}{dt} + \frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dt} = \frac{Q}{RT^2}$ und weiter $\frac{d\ln\alpha}{dt} = \frac{1-\alpha}{2-\alpha} \cdot \frac{Q}{RT^2}$. Durch Einsetzen in die Gleichung für $\frac{d\ln\mu}{dt}$ folgt dann $\frac{d\ln\mu}{dt} = \frac{1-\alpha}{2-\alpha} \cdot \frac{Q}{RT^2} + \frac{d\ln j}{dt}$. Bei der Optimumtemp. ist die rechte Seite dieses Ausdruckes gleich Null. Für die Temp-abhängigkeit der Ionenbew. gilt wahrscheinlich die Beziehung $j = j_0(1 + \beta t)$, wo j_0 ebenso wie β eine Vol-funktion ist. Für die Optimumtemp. τ erhält man dann schließlich den Ausdruck $\tau = -\frac{2-\alpha}{1-\alpha} \frac{RT^2}{Q} - \frac{1}{\beta}$. Da Q neg. ist, so ist das erste Glied dieses Ausdruckes pos., das zweite bleibt neg. τ liegt nur bei kleinem α im Bereiche des Meßbaren, so daß starke Elektrolyte und verd. Lsgg. schwacher Elektrolyte das Maximum der Leitf. nicht aufweisen. In konzentrierteren Lsgg., in denen α gegen 1 klein ist, ist das erste Glied in dem Ausdrucke für τ wenig veränderlich. Die Steigerung von τ mit der Konz. in diesen Lsgg. muß also auf Veränderungen in dem Werte von β zurückgeführt werden. Es spricht nun alles dafür, daß der Temp-koeff. der Ionenbew. sich qualitativ

Digitized by Google

ähnlich dem Temp-koeff. der Fluidität der Lsgg. verhält. In konz. Lsgg. muß β demnach relativ sehr groß sein. Hierdurch erklärt sich ungezwungen, daß τ bei variierender Konz. ein Minimum durchläuft. In verdünnteren Lsgg. läßt sich die Formel prüfen, indem man dann β als ziemlich unveränderlich ansieht und dem Werte von β in größter Verd. gleichsetzt. Es wurden so die Tempp. τ für H_3PO_2-Lsg. von den Konzz. 0,995, 0,328 und 0,12 mit $Q = -4301$ cal. berechnet. Es ergaben sich die Werte 54°, 77° und 90°, während 51°, 70° und 87° beobachtet werden. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Die Wegeliussche Theorie läßt sich vorläufig nur auf binäre Elektrolyte anwenden, die dem Ostwaldschen Verd-gesetze gehorchen. Auf andere Elektrolyte läßt sie sich nur qualitativ übertragen.

Bei seinen umfangreichen Unterss. über den Zustand der Salzlsgg. hat H. C. Jones in Gemeinschaft mit C. A. Jacobson[1] auch die Leitf. und Ionisation von Elektrolyten in wäss. Lsgg. in ihrer Abhängigkeit von der Temp., Konz. und Hydrolyse untersucht. Es wurden Tempp. von 0° bis 35° und Verdd. von $v = 2$ bis $v = 2048$ angewendet. Für folgende Stoffe wurden die Leitff. bestimmt: LiCl, LiBr, $LiNO_3$, Li_2SO_4, $NaNO_3$, Na_2HPO_4, KSCN, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $Ca(NO_3)_2$, $SrCl_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Sr(HCOO)_2$, $BaBr_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Ba(HCOO)_2$, $Ba(CH_3COO)_2$, $MgSO_4$, $CuBr_2$, $CrCl_3$, $Cr(NO_3)_3$, $FeCl_3$, $Fe(NO)_3$, $NiSO_4$, $Ni(CH_3COO)_2$, $CoSO_4$, $Co(CH_3COO)_2$, $Pb(NO_3)_2$, CCl_3COOH, Traubensäure, Pikrinsäure, Propionsäure, o-Nitrobenzoesäure und m-Nitrobenzoesäure. Aus dem umfangreichen Versuchsmaterial ergibt sich, daß die mol. Leitf. zwischen 0° und 35° annähernd eine parabolische Funktion der Temp. ist. Mit zunehmender Verd. wächst auch die mol. Leitf. Mit der Verd: wächst auch die Diss. bis zu einem Maximalwerte, welcher der vollständigen Diss. entspricht. Die Hydrolyse ist eine bedenkliche Fehlerquelle, die gelegentlich eine exakte Bestimmung von μ_∞ unmöglich macht, so daß die Bestimmung des wahren Diss-grades $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ dann mit Vorsicht zu betrachten ist. Sieht man von dem Einfluß der Hydrolyse ab, so nimmt die Diss. mit steigender Temp. ab. Die Leitf. des Wassers ist eine lineare Funktion der Temp. Stark hydratisierte Salze zeigen ein stärkeres Anwachsen der Leitf. mit wachsender Temp. als wenig hydratisierte Salze. Mit der Temp. wachsen auch die Temp-koefff., in Leitf-einheiten ausgedrückt. Ausnahmen bilden die org. Säuren. Drückt

1) Am. Chem. J. **40**. 355.

Digitized by Google

man die Temp-koefff. in Prozz. der Leitf. aus, so nehmen sie mit wachsenden Tempp. ab. Die Temp-koefff. von Verbb. mit ähnlichem Charakter ändern sich auch in analoger Weise mit der Temp.

Harry C. Jones bringt eine siebente Mitteilung[1] über die Leitf. und innere Reibung von Lsgg. versch. Salze in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und binären Gemischen dieser Lsgmittel, die er mit W. R. Veazey ausgearbeitet hat. Ein Minimum der Leitf. konnten die Vff. in folgenden Fällen beobachten: Rhodankalium in 50% CH_3OH und H_2O bei 0°. Dasselbe verschiebt sich bei 25° nach dem 75 proz. Gemisch. Weiterhin in 50% $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ und H_2O bei 0° und 25°, mit der einzigen Ausnahme der 0,1 n-Lsg. bei 25°; ebenso in dem 50- und dem 75 proz. Gemisch von C_2H_5OH und H_2O, mit Ausnahme der 0,1 n-Lsgg. bei 0°. Bei 25° zeigen die $^1/_{800}$- und $^1/_{1600}$ n-Lsgg. Maximalwerte, die in dem 75 proz. Gemisch auftreten. Bei einer Reihe von anderen Mischungen konnte ein ausgesprochenes Sinken unter die nach der Mischungsregel aus den Werten für die reinen Lsg-mittel berechneten Zahlen beobachtet werden. In solchen Fällen besteht ein großer Unterschied zwischen den Leitff. in den beiden ungemischten oder reinen Lsg-mitteln. Es konnte ferner bei einer Anzahl Mischungen ein Leitf-maximum beobachtet werden. Die Temp-koefff. der Leitf. nehmen mit einer Ausnahme mit wachsender Verd. zu. Diese Ausnahme ist $CuCl_2$ in CH_3OH. Die Temp-koefff. haben immer ein Maximum in den Gemischen von H_2O mit den Alkoholen oder mit Aceton und haben nie ein Maximum in den Gemischen der Alkohole miteinander oder mit Aceton. Bei der Unters. der inneren Reibung der benutzten Lsg-mittel und ihrer Gemische wurde ein ausgesprochenes Fluiditätsminimum in folgenden Fällen festgestellt: 50% CH_3OH und H_2O bei 0° und 25°; 50% C_2H_5OH und H_2O; 50% CH_3COCH_3 und H_2O. Auch einige Mischungen der Alkohole und des Acetons zeigen unter gewissen Bedingungen ein Fluiditätsminimum. Einen ausgesprochen neg. Reibungskoefff. zeigt Rhodankalium in wäss. Lsg. In den anderen Lsg-mitteln erhöht Rhodankalium die innere Reibung. Die Temp-koefff. der Fluidität besitzen ein Maximum in den Gemischen der anderen Lsg-mittel mit H_2O in dem 25- und 50 proz. Gemisch.

Das Fluiditätsminimum erklären die Vff. in Anlehnung an ihre früheren Annahmen durch Vergrößerung der Molekülzahl und Reibungsfläche, die bei der Mischung zweier assoziierter Fll. infolge teil-

1) Z. physik. Chem. **61**. 641; vgl. Jahrb. Elch. **13**. 275 (1905).

Digitized by Google

weiser Aufhebung der Assoziation eintritt. Die Zunahme der Fluidität ist also wahrscheinlich auf eine Erhöhung der Mol-aggregation des Lsg-mittels zurückzuführen. Das Leitf-maximum anderseits hängt von der Änderung der Fluidität des Lsg-mittels und des Ionendurchmessers ab. Aus dem reichen Inhalte der Arbeit kann hier nur ein kleiner Teil dargelegt werden. Hervorzuheben ist jedenfalls das wertvolle experimentelle Material, während die Hypothesen und Spekulationen Jones und seiner Mitarbeiter vielfach einer zwingenden Beweisführung entbehren.

Auch die nächste Unters. von H. C. Jones und W. R. Veazey[1] über die Leitf. und innere Reibung des Tetraäthylammoniumjodids in Wasser, Methyl-, Äthylalkohol, Nitrobenzol und den binären Gemischen dieser Lsg-mittel bringt wieder schönes experimentelles Material, durch das die Minima der Leitf., die Maxima der Tempkoefff. der Leitf., die Maxima der Fluiditätskurven wie früher bestätigt werden.

A. A. Noyes hat vor einigen Jahren[2] einen App. konstruiert, in dem er die elektrische Leitf. von wäss. Lsgg. bei hohen Tempp. gemessen hat. Diese Versuche hat Noyes in Gemeinschaft mit mehreren Mitarbeitern fortgesetzt.[3] Es wurden die Leitff. einer Reihe von Salzen, Säuren und Basen zwischen 18° und 306° in versch. Verdd. bestimmt. Das umfangreiche und für die Elch. wäss. Lsgg. sehr wichtige Versuchsmaterial ist ausführlich in einer Monographie enthalten, die als Publikation der „Carnegie Institution“ in Washington erschienen ist. In folgenden Tabellen auf S. 324 u. 325 sind die Ergebnisse der umfangreichen Messungen enthalten. Es bedeutet C die Anzahl Milligramm äqu. im Liter der Lsg., nur beim $KHSO_4$ und bei der H_3PO_4 bedeutet C die Anzahl Millimole. Λ ist die Äqu-leitf. in reziproken Ohms. Die Eigenleitf. des Wassers ist abgezogen.

Aus einem Vergleich der Leitff. der zweiionigen Salze mit den entsprechenden Werten des Chlorkaliums bei unendlich großer Verd. zieht Noyes den Schluß, daß auch diese Größen mit wachsenden Tempp. sich denselben Grenzwerten nähern. Demnach müssen auch die Wanderungsgschww. versch. Ionen mit steigenden Tempp. demselben konstanten Grenzwerte zustreben. Bei 306° betragen die Unterschiede nur noch 5%. Bei den dreiionigen Salzen wie z. B. K_2SO_4 und $Ba(NO_3)_2$ steigt die Λ ebenfalls mit der Temp. und wird

1) Z. physik. Chem. **62**. 44.
2) Jahrb. Elch. **11**. 201 (1903).
3) J. Am. Chem. Soc. **30**. 335; J. chim.-phys. **6**. 505.

Digitized by Google

bei 306° ungefähr 1,5 mal so groß wie für KCl. Dies stimmt mit der Annahme überein, daß die Wanderungsgschw. eines zweiwertigen

Äquivalentleitfähigkeit Λ von Säuren und Basen.

Elektrolyt	C	18°	25°	50°	75°	100°	128°	156°	218°	260°	306°
HCl	0,0	379	—	—	—	850	—	1085	1265	1380	1424
„	2,0	373,6	—	—	—	826	—	1048	1217	1332	1337
„	60,0	368,1	—	—	—	807	—	1016	1168	1226	1162
„	80,0	353.0	—	—	—	762	—	946	1044	1046	862
„	100,0	350,6	—	—	—	754	—	928	1006	—	—
HNO_3	0.0	377	421	570	706	826	945	1047	(1230)	—	(1380)
„	2,0	371,2	413,7	559	690	806	919	1012	1166	—	1156
„	10,0	365.0	406,0	548	676	786	893	978	—	—	—
„	50.0	353,7	393,3	528	649	750	845	917	—	—	—
„	100,0	346.4	485,0	516	632	728	817	880	—	—	454
H_2SO_4	0.0	383	(429)	(591)	(746)	891	(1041)	1176	1505	—	(2030)
„	2,0	353,9	390,8	501	561	571	551	536	563	—	637
„	10,0	309,0	337,0	406	435	446	460	481	533	—	—
„	50,0	253,5	273,0	323	356	384	417	448	502	—	—
„	100,0	233,3	251,2	300	336	369	404	435	483	—	474
$KHSO_4$	2,0	455,3	506	661	754	784	773	754	—	—	—
„	50,0	295,5	318,3	374,4	403	422	446	477	—	—	—
„	100,0	263,7	283,1	329,1	354	375	402	435	—	—	—
H_3PO_4	0,0	338	376	510	631	730	839	930	—	—	—
„	2,0	283,1	311,9	401	464	498	508	489	—	—	—
„	10.0	203,0	222,0	273	300	308	298	274	—	—	—
„	50,0	122,7	132,6	157,8	168.6	167,8	158	142	—	—	—
„	100,0	96,5	104,0	122,7	129,9	128,4	120,2	107,7	—	—	—
CH_3COOH	0,0	(347)	—	—	—	(773)	—	(980)	(1165)	—	(1268)
„	10,0	14,50	—	—	—	25,10	—	22,15	14,70	—	—
„	30,0	8,50	—	—	—	14,70	—	12,95	8,65	—	—
„	80,0	5,22	—	—	—	9,05	—	8,00	5,34	—	—
„	100,0	4.67	—	—	—	8,10	—	—	4,82	—	1,57
NaOH	0,0	216,5	—	—	—	594	—	835	1060	—	—
„	2,0	212,1	—	—	—	582	—	814	—	—	—
„	20,0	205,8	—	—	—	559	—	771	830	—	—
„	50,0	200,6	—	—	—	540	—	738	973	—	—
$Ba(OH)_2$	0,0	222	256	389	(520)	645	(760)	847	—	—	—
„	2,0	215,0	—	359	—	591	—	—	—	—	—
„	10,0	207,0	235,0	342	449	548	660	722	—	—	—
„	50,0	191,1	215,1	308	399	478	549	593	—	—	—
„	100,0	180.1	204,2	291	373	443	503	531	—	—	—
NH_3	0,0	(238)	(271)	(404)	(526)	(647)	(764)	(908)	(1141)	—	—
„	10.0	9,66	—	—	—	23,25	—	22,31	15,56	—	(1406)
„	30,0	5,66	—	—	—	13,58	—	12,99	—	—	—
„	100,0	3,10	3,62	5,35	6,70	7,47	—	7,17	4,82	—	1,33

Digitized by Google

Äquivalentleitfähigkeit Λ der Neutralsalze.

Elektrolyt	C	18°	25°	50°	75°	100°	128°	156°	218°	281°	306°
KCl	0,0	130,1	(152,1)	(232,5)	(321,5)	414,0	(519,0)	625	825	1005	1120
„	2,0	126,3	146,4	—	—	393,0	—	588	779	930	1008
„	10,0	122,4	141,5	215,2	295,2	377,0	470,0	560	741	874	910
„	80,0	113,5	—	—	—	341,5	—	498	638	723	720
„	100,0	112,0	129,0	194,5	264,6	336,0	415,0	489,5	—	—	—
NaCl	0,0	109,0	—	—	—	362,0	—	555	760	970	1080
„	2,0	105,6	—	—	—	349,0	—	534	722	895	955
„	10,0	102,0	—	—	—	335,5	—	511	685	820	860
„	80,0	93,5	—	—	—	301,0	—	450,5	500	674	680
„	100,0	92,0	—	—	—	296,0	—	441,5	—	—	—
$AgNO_3$	0,0	115,8	—	—	—	367	—	570	780	965	1065
„	2,0	112,2	—	—	—	353	—	539	727	877	935
„	10,0	108,0	—	—	—	337	—	507	673	790	818
„	20,0	105,1	—	—	—	325,5	—	487,5	639	—	—
„	40,0	101,3	—	—	—	311,5	—	462,0	599	680	680
„	80,0	96,5	—	—	—	294,0	—	432,0	552	614	604
„	100,0	94,6	—	—	—	289.0	—	—	—	—	—
CH_3-	0,0	78,1	—	—	—	285	—	450	660	—	924
-COONa	2,0	74,5	—	—	—	267,6	—	421	578	—	801
„	10,0	71,2	—	—	—	253,3	—	396	542	—	702
„	80,0	63,4	—	—	—	221,0	—	340	452	—	—
$MgSO_4$	0,0	114,1	—	—	—	(426)	—	(690)	(1080)	—	—
„	2,0	94,3	—	—	—	302	—	377	260	—	—
„	10,0	76,1	—	—	—	(233,5)	—	241,0	143	—	—
„	20,0	67,5	—	—	—	190,0	—	195,0	110,5	—	—
„	40,0	59,3	—	—	—	160.0	—	158,0	88,5	—	—
„	80,0	52,0	—	—	—	136,0	—	133,0	75,2	—	—
„	100,0	49,8	—	—	—	129,5	—	126,0	—	—	—
„	200.0	43,1	—	—	—	110,5	—	109,1	—	—	—
NH_4Cl	0,0	131,1	152,0	—	—	(415)	—	(628)	(841)	—	(1176)
„	2,0	126,5	146,5	—	—	399	—	601	801	—	1031
„	10,0	122,5	141,7	—	—	382	—	573	758	—	925
„	30,0	118,1	—	—	—	—	—	—	—	—	828
CH_3-	0,0	(99,8)	—	—	—	(338)	—	(523)	—	—	—
$COONH_4$	10.0	91,7	—	—	—	299,8	—	456	—	—	—
„	25.0	88,2	—	—	—	286,5	—	426	—	—	—
$Ba(NO_3)_2$	0,0	116.9	—	—	—	385	—	600	840	1120	1300
„	2,0	109,7	—	—	—	352,0	—	536	715	828	824
„	10.0	101,0	—	—	—	322,0	—	481	618	658	615
„	40,0	88,7	—	—	—	280,0	—	412	507	503	448
„	80.0	81,6	—	—	—	257,5	—	372	449	430	—
„	100,0	79,1	—	—	—	249,0	—	—	—	—	—
K_2SO_4	0.0	132,8	—	—	—	455	—	715	1065	1460	1725
„	2.0	124,8	—	—	—	(401.5)	—	605	806	893	867
„	10,0	115,7	—	—	—	365,0	—	537	672	687	637
„	40,0	104,2	—	—	—	320,0	—	455	545	519	466
„	80,0	97,2	—	—	—	294,5	—	415	482	448	395,5
„	100,0	95,0	—	—	—	286.0	—	—	—	—	—

Digitized by Google

Ions unter gleichen Verhältnissen doppelt so groß ist wie die Wanderungsgschw. eines einwertigen Ions.

Bemerkenswert ist, daß sich bei den Lsgg. zweiioniger Salze Λ mit der Temp. stets umgekehrt wie die Viskosität η des Wassers ändert, so daß das Produkt aus η und Λ auch bei versch. Tempp. ziemlich konstant bleibt, und zwar ist $\eta \cdot \Lambda$ bei 18° im Mittel gleich — 1,19, bei 100° gleich — 1,04 und bei 156° gleich — 1,01.

Die Abhängigkeit von Λ von der Konz. C läßt sich für die Neutralsalze und außerdem auch für HCl, HNO_3 und NaOH für Lsgg. von 0,0005 n bis 0,1 n durch die Gleichung $C(\Lambda_0 - \Lambda) = K \cdot (C \cdot \Lambda)^n$ wiedergeben, wo n einen konstanten, zwischen 1,40 und 1,55 liegenden Wert hat. In dem untersuchten Temp-intervall ist n für $AgNO_3$ gleich 1,52, für NaOH und $Ba(NO_3)_2$ 1,50, für NaCl und $Ba(OH)_2$ 1,48, für KCl und HNO_3 1,45, für CH_3COONa, HCl und $MgSO_4$ 1,43 und für H_2SO_4 1,42.

Der Diss-grad $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ läßt sich durch die Gleichung $\frac{(C \cdot \Lambda)^n}{C(1-\Lambda)}$ = konst. wiedergeben, wo n dieselben Werte wie oben hat. Daraus ergibt sich, daß der Diss-grad versch. Salztypen bei versch. Tempp. in derselben Weise von der Konz. abhängt. Da die Form dieser Gleichung weder durch die Anzahl der Ionen noch durch Änderung der Eigenschaften des Lsg-mittels beeinflußt wird, so ergibt sich, daß die chem. Massenwirkung ohne Einfluß auf das Gleichgewicht ist, das zwischen dem diss. und nichtdiss. Teile des Salzes herrscht. Während der nichtdiss. Teil der zweiionigen Salze dem Quadrate, der dreiionigen Salze der dritten Potenz der Ionenkonz. proportional sein müßte, ist er es tatsächlich der $^3/_2$. Potenz.

Bei den schwach diss. Elektrolyten, wie CH_3COOH und NH_4OH, gehorchen Leitf. und Diss-grad bei 306° dem Massenwirkungsgesetz. Bei der mittelstarken Phosphorsäure ist $n = 1{,}8 - 1{,}9$, ein Wert, der zwischen dem theoretischen 2 und dem gefundenen 1,5 liegt. In Tabelle auf S. 327 sind die Diss-grade γ für versch. Tempp. und Konzz. C zusammengestellt.

Der Diss-grad γ nimmt mit der Temp. ab. In folgender Tabelle sind die neg. Temp-koefff. angegeben.

Werte von $-\frac{\Delta\gamma}{\Delta t} \cdot 10^3$.

Salze	18—100°	100—156°	156—218°	218—281°	281—306°
zweiionige	0,32	0,55	0,68	1,09	2,84
dreiionige	0,34	0,94	1,23	2,30	3,20

Digitized by Google

Elektrolyt	C	18°	100°	156°	218°	281°	306°
HCl	0,01	97,1	95,0	93,6	92,2	—	82
„	0,08	93,2	89,7	87,2	82,5	—	60
HNO_3	0,01	96.8	95,2	93,4	—	—	—
„	0,08	92,6	89,0	85,3	75	—	33
NaOH	0,01	96,2	95,7	94.3	92	—	—
KCl	0,01	94,2	91,1	89,7	89,8	87	81
„	0,08	87,3	82,6	79,7	77,3	72	64
NaCl	0,01	93,6	92,7	92,1	90,2	84	80
„	0.08	85,7	83,2	81,2	77,7	69	63
NH_4Cl	0,01	93,7	92,2	91,2	90,1	—	79
$AgNO_3$	0,01	93,3	91,8	88,8	86,3	82	77
„	0,08	83,3	80,2	75,8	70,8	64	57
CH_3COONH_4	0,01	91,9	88,7	87,1	—	—	—
CH_3COONa	0,01	91,2	88,8	88,0	82,2	—	76
„	0,08	81,1	77,6	75,6	68,5	—	—
$Ba(OH)_2$	0,01	93	85	85	—	—	—
„	0,08	83	70	65	—	—	—
K_2SO_4	0,01	87,2	80,3	75	63	47	37
„	0,08	73,2	64,8	58	45	31	23
$Ba(NO_3)_2$	0.01	86,7	83,6	80	74	59	47
„	0,08	70,1	66,9	62	53	38	—
H_2SO_4	0.01	83	56	49	46	—	—
„	0,08	66	48	45	42	—	35
$MgSO_4$	0,01	66,7	52,4	35	13	—	—
„	0,08	45,5	31,9	19	7	—	—
H_3PO_4	0,01	60	42	29,4	—	—	—
„	0,08	31	19,5	12,5	—	—	—
CH_3COOH	0,01	4,17	3,24	2,26	1,26	—	—
„	0,08	1,50	1,17	0,82	0,46	—	0,14
NH_4OH	0,01	4,05	3,59	2,46	1,36	—	—
„	0,08	1,45	—	—	0,47	—	0,11

Salzsäure und Salpetersäure ändern ihren Diss-grad bei 156° in derselben Weise wie die zweiionigen Salze.

Das Verhältnis der Konzz. des undiss. Teiles versch. Salze bei den Tempp. 18° und 100° für $C = 0{,}08$ ist für zweiionige Salze 1,22, für dreiionige Salze 1,21. Demnach ist es etwas kleiner als das Verhältnis der DC des reinen Wassers bei diesen Tempp., das 1,4 beträgt. Zum Schluß weist Noyes auf die auffallende Proportionalität hin, die zwischen dem Betrage des nichtdiss. Teiles der Salze und dem Produkt der Valenzen ihrer Ionen besteht.

Auf Grund dieses umfangreichen Versuchsmateriales kommt nun Noyes zu folgenden Schlüssen. Die elektrolytische Diss. von Salzen,

Digitized by Google

starken Säuren und Basen hängt in erster Linie nicht von den chem. Affinitäten ab, sondern lediglich von den elektrischen Kräften zwischen den Ionenladungen. Sie gehorcht daher auch nicht dem Massenwirkungsgesetz, sondern einfachen Gesetzen, die zwar empirisch bekannt, aber theoretisch noch nicht gedeutet sind. Demnach unterscheidet sie sich prinzipiell von der gewöhnlichen chem. Diss., zu der man auch die Ionisation der schwachen Säuren und Basen rechnen muß. Zwischen den Ionen und den nichtdiss. Molekülen denkt sich Noyes eine Zwischenstufe in Form von „elektrischen Molekülen", in denen die Ionen ihre Ladungen und ihre charakteristischen Eigenschaften behalten haben. Während bei schwachen Elektrolyten die chem. Moleküle überwiegen, die dem Massenwirkungsgesetze gehorchen, sind bei den starken Elektrolyten die elektrischen Moleküle in der Mehrzahl, bei denen andere Gleichgewichte vorliegen.

Die Äqu-leitf. der Lsgg. von $MgSO_4$, $ZnSO_4$ und von H_2SO_4 bei versch. Konzz. und Tempp. hat A. Campetti[1] bestimmt und daraus dann die Temp-quotienten berechnet. Die Messungen sind zwischen 10° und 90° und mit Äqu-konzz. von 3 bis 0,001, bei H_2SO_4 sogar bis 0,0005 ausgeführt. Der Diss-grad nimmt mit der Temp. zu. Die aus der Änderung des Diss-grades mit der Temp. berechneten Diss-wärmen stimmen mit den experimentell bestimmten beim $MgSO_4$ erträglich überein, bei den beiden anderen Stoffen aber schlecht. Das Ostwaldsche Verd-gesetz ist bei allen drei Stoffen nicht erfüllt.

Über die elektrische Leitf. in Mischungen einer Säure oder einer Base mit Wasser hat G. Boizard[2] gearbeitet. Es wurde an einem sehr ausgedehnten Beobachtungsmaterial das Verhalten der Leitf. von Elektrolyten in Lsg-mitteln untersucht, die aus einem Gemisch von Wasser und Säuren, oder Wasser und Basen bestanden. In einer eingehenden historischen Übersicht wird das bisher gebrachte Unters-material zusammengestellt. Die Versuche selbst wurden nach zwei Methoden ausgeführt. Die schon von Bouty bei analogen Messungen benutzte elektrometrische Methode erlaubt die Bestimmung des absoluten Wertes der Leitf. des Lsg-mittels. Nach der zweiten Methode, der von Kohlrausch, wurde mit großer Genauigkeit das Verhältnis der Leitff. der Lsg. und des Lsg-mittels bestimmt.

Es wurden so die Leitff. von $(NH_4)_2SO_4$, CH_3COOH, K_2SO_4, Na_2SO_4, $KHSO_4$, CH_3COOK in reinem Wasser, in Schwefelsäure von 20%, 50% und 84,5% ($H_2SO_4 \cdot H_2O$) gemessen. Die Änderung

1) Atti di Torino **43**. 1071.

2) Ann. chim. phys. [8] **13**. 289. 433.

Digitized by Google

der Leitf. eines Lsg-mittels durch Zusatz eines Salzes läßt sich durch eine von fünf Typen darstellen, wie ausführlich diskutiert wird.

Es ergab sich allgemein, daß es bei Mischungen eines guten Elektrolyten mit Wasser zwei Konzz. gibt, eine schwache und eine starke, zwischen denen der Zusatz eines schwachen oder starken Elektrolyten eine Verminderung der Leitf. bewirkt. Diese Umkehrungspunkte hängen von der Temp. und in einigen Fällen von der Menge des hinzugefügten Elektrolyten ab. Für gute Elektrolyte, die auf das Lsg-mittel nicht einwirken, bleibt die Leitf. in diesen Punkten ungeändert, so daß die Lsg. in diesem Punkte ebensogut leitet wie das Lsg-mittel. Die Änderungen der Leitf., sowohl die Zu- als auch die Abnahmen, können auf fünf Haupttypen zurückgeführt werden. Der Übergang vom einen zum anderen findet im allgemeinen in ganz bestimmter Reihenfolge statt. Diese Änderungen sind Funktionen der Temp., und es besteht keine Beziehung zwischen ihnen und den entsprechenden Änderungen der Viskosität oder der Gefrierpunktserniedrigung. Boizard glaubt ein von Bouty früher[1] aufgestelltes „Gesetz" der mol. Leitff., demzufolge alle Salze mit normaler Elektrolyse, d. h. solche, die an jeder Elektrode eine gleiche Konzverminderung des Salzes erfahren, dieselbe mol. Grenzleitf. besitzen und das auch für Auflsgg. von Nitraten in Salpetersäure-Wassergemischen galt, auch auf die Auflsgg. der oben erwähnten Salze in den H_2SO_4 — H_2O-Gemischen ausdehnen zu können. Das Boutysche „Gesetz" der „normalen" Elektrolyte hat sich inzwischen als hinfällig erwiesen und ebenso sind auch die Folgerungen aus dem umfangreichen Versuchsmateriale nicht einwandfrei.

Die Bouty-Boizardschen Versuche hat M. Pouchon[2] fortgesetzt und auf Gemische von Phosphorsäure und Kaliumphosphaten in Wasser ausgedehnt. Es ergab sich auch hier, daß die Leitf. einer verd. Phosphorsäurelsg. auf Zusatz von Mono-, Di- oder Trikaliumorthophosphat zuerst erniedrigt wurde, dann bei weiterem Zusatz durch ein Minimum ging und schließlich wieder stieg. Bei Anwendung einer mehr als 20 proz. Phosphorsäurelsg. konnte das Minimum der Leitf. nicht mehr erreicht werden. Von 60 proz. Phosphorsäurelsgg. ab werden die Kurven, welche die Abhängigkeit der Leitf. von der Konz. des hinzugefügten Kaliumsalzes darstellen, gerade Linien mit neg. Temp-koeff. Zur Erklärung dieser Erscheinungen nimmt Pouchon an, daß sich in der Lsg. Molekeln eines schon von Staudenmeyer aufgefundenen Salzes $H_3PO_4 \cdot KH_2PO_4$ befinden. Unter der

1) Ann. chim. phys. **3**. 433 (1884).
2) Le Radium **5**. 167.

Digitized by Google

Annahme, daß die Menge dieser Molekeln proportional ist der Menge unveränderten Phosphates und freier Säure und daß ferner die Änderungen der Leitf. der Konz. der sie verursachenden Moleküle proportional ist, berechnet Pouchon dann die Leitf. der versch. Phosphorsäure-Phosphatgemische und findet die berechneten Werte in guter Übereinstimmung mit den gefundenen Zahlen.

Die Leitf. wäss. Hydroxylaminlsgg. hat G. M. Johnstone Mac Kay[1] gemessen, und zwar nach der Kohlrauschschen Methode mittels Zinnelektroden, da Elektroden aus Pt, Ag, Ni, Hg und vor allem aus Cu das Hydroxylamin sehr stark katalytisch zersetzen. In wäss. Lsg. ist das Hydroxylamin, wie sich aus diesen Leitf-messungen und auch schon aus früheren Gefrierpunktsbestimmungen ergibt, nur wenig diss. In folgender Tabelle bedeutet v das Fl-vol., in dem ein Mol. NH_2OH aufgelöst ist, $\varkappa$ ist die spez. Leitf. bei 18° und t ist die mol. Gefrierpunktsdepression dieser Lsg. nach Loomis.

v	$\varkappa$	t	v	$\varkappa$	t
0,0994	0,031	—	10,0	0,28	1,81
0,2	0,018	—	20,0	0,40	1,90
0,5	0,027	—	50,0	0,52	1,96
1.0	0,051	1,77	100,0	0,76	2,04
2,0	0,093	1,78	200,0	1,3	—
5,0	0,098	1,80	500,0	1,4	2,25

Die Bedeutung des Minimums von $\varkappa$ konnte nicht aufgeklärt werden. Es wurde schließlich auch noch die Leitf. des geschmolzenen Hydroxylamins zu $83 \cdot 10^{-6}$ bei 33° bestimmt, die also zwischen der des flüssigen NH_3 und des $N_2H_4 \cdot H_2O$ liegt.

Daß zwischen der Leitf. und der Konfiguration org. Stoffe häufig komplizierte Verhältnisse vorliegen können, lehrt eine Unters. von J. K. H. Inglis und L. E. Knight[2] über die Leitf. der α-Oximinosäuren. Die bei 25° durchgeführten Messungen ergaben folgende Diss-konstt.:

Säure	K	Säure	K
Oximinoessigsäure . . .	0,096	α-Oximinobuttersäure .	0,069
α-Oximinopropionsäure .	0,047	α-Oximinovaleriansäure .	0,060

Im wesentlichen werden die schon früher von Hantzsch und Miolati[3] erhaltenen Ergebnisse bestätigt. Obwohl diese Säuren nur

1) Proc. and Trans. Nova Scotian Inst. of Science **11**. II, 324.
2) J. Chem. Soc. **93**. 1595.
3) Z. physik. Chem. **10**. 1.

Digitized by Google

eine Karboxylgruppe enthalten, ist $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$ für die Na-Salze nicht so, wie es die Ostwald-Waldensche Regel verlangt, sondern ungefähr 15. Das deutet wohl darauf hin, daß neben der Karboxylgruppe auch die Oximinogruppe = NOH noch H-Ionen abzuspalten vermag.

D. M. Lichty[1] hat absolute Schwefelsäure in einem dafür besonders konstruierten App. dargestellt und hat die spez. Leitf. dieser absoluten H_2SO_4, die nur Spuren von Phosphorsäure und Glasstaub enthielt, bei 25° zu 0,01043 reziproken Ohm bestimmt. Durch Hinzufügen von 0,01 % H_2O stieg die Leitf. auf 0,01071, während ein Zusatz von 0,02 % SO_3 eine Steigerung auf 0,0105 hervorrief. Das Leitf-minimum liegt bei 0,01041. Im Gegensatz zu Knietsch und zu Kohlrausch nimmt Lichty daher an, daß das Leitf-minimum von konz. H_2SO_4 und die Leitf. der absoluten Säure zusammenfallen. Ebenso soll das Gefrierpunktsmaximum mit dem Gefrierpunkt der absoluten Säure identisch sein. Setzt man zu der absoluten Säure vom Leitf-minimum steigende Mengen H_2O hinzu, so erhält man folgende Werte.

0,01 % H_2O	0,01067	0,15 % H_2O	0,01998	1,50 % H_2O	0,07939
0,02	0,01085	0,20	0,02396	2,00	0,09079
0,03	0,01134	0,30	0,03109	3,00	0,1068
0,04	0,01167	0,40	0,03768	4,00	0,1178
0,05	0,01211	0,50	0,04301	6,00	0,1292
0,07	0,01350	0,70	0,05290	8,00	0,1329
0,10	0,01566	1,00	0,06434	10,00	0,1299

Das Maximum der Leitf. scheint bei 92 % H_2SO_4 zu liegen.

H. Gorke[1] hat die von Küster und Grüters[2] ausgearbeitete Methode zur Bestimmung des Alkalititers durch Leitf-messungen benutzt, um die Leitf. von Pikrinsäurelsgg. zu bestimmen und die Bew. des H-Ions zu messen. Durch diese Methode konnten die Fehler eliminiert werden, die den Leitf-messungen aus dem Alkaligehalt des Wassers erwachsen. Fügt man dem Wasser die zu messende Pikrinsäure in kleinen (durch Wägung bestimmten) Portionen zu, so erhält man zwei Kurven, die sich beim Neutralisationspunkt schneiden; man fährt damit fort, bis man auf die zu messende Konz. gelangt ist. Aus dem Schnittpunkt der Kurven läßt sich die Menge des vorher im Wasser vorhanden gewesenen NH_3 oder Karbonats

1) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1834.
2) Z. physik. Chem. **61**. 495; Ref. von Heinr. Danneel.
3) Ib. **35**. 454 (1900).

Digitized by Google

berechnen. Die Kohlensäure selbst hat keinen Einfluß, da ihre Diss. durch die Säure genügend zurückgedrängt wird. Der Vf. beschreibt Leitf-zellen, die er für seine Methode konstruiert hat. Die bei 18° und 25° gemessenen Leitff. der Pikrinsäure gehorchen der Kohlrauschschen Formel $\Lambda_0 - \Lambda = Pm^{1/2}$; Λ_0, die mol. Leitf., bei $m = 0$ = unendliche Verd., ist 346,5 bei 18°, 384,4 bei 25°. Die daraus berechneten Disss. gehorchen nicht dem Massenwirkungsgesetz. Aus der Leitf. des Natriumpikrats erhält man für die Beweglichkeit des Pikrations 26,0 bei 18°, 30,7 bei 25°, somit für die Beweglichkeit des $H^{\cdot}$-Ions 320 bzw. 353, höchstens 324 bzw. 357. Noyes und Sammet fanden aus Überführungsmessungen 327 und 361, Kohlrausch 315 bei 18°, Drucker 312. Der Temp-koeff. ist 0,0148 (Kohlrausch 0,0153).

Im Anschluß an das von W. Kurilow[1] vertretene Evolutionsprinzip in der Chemie: Urstoff → Elemente → binäre Verbb. → ternäre Verbb. → Additionsverbb. 1. Klasse → Additionsverbb. 2. Klasse → Kolloide → Plasma, hat sich S. Tschumanow[2] mit der Leitf. von Systemen aus $ZnSO_4$ und H_2O beschäftigt, denen wachsende Mengen von NH_3 zugefügt werden. Im Gebiete der zunehmenden Niederschläge, wo Additionsverbb. 1. Klasse vorliegen, nimmt die Leitf. stark zu, im Gebiete abnehmender Niederschläge aber, wo die Bodenkörper Additionsverbb. 2. Klasse sind, nähert sie sich asymptotisch einem bestimmten Grenzwerte.

Eine Abhandlung von Wl. Iufereff[3], die in mehrfacher Hinsicht auffällt, behandelt das Leitv. von Eisenchlorid- und Eisenchlorürlsgg. Selbst dem geduldigen deutschen Leser wird die schlechte und mehr als fehlerhafte deutsche Sprache auffallen, in welcher diese Arbeit niedergeschrieben ist und welche die Redaktion kritiklos hat vorbeigehen lassen. In sachlicher Hinsicht ist zu erwähnen, daß es sich um den Versuch einer Bestätigung einer verfehlten Ansicht von W. Spring[4] handelt, nach der das Eisenchlorid ein Additionsprodukt von Chlorür und Chlor, $Fe_2Cl_4 \cdot Cl_2$, ist, das in wäss. Lsg. in die Komponenten zerfällt. Auf Grund von Leitf-messungen, deren Werte nicht angegeben sind, konstruiert Iufereff Leitf-konz-kurven, nach denen die $FeCl_2$-Kurve unterhalb der $FeCl_3$-Kurve liegt. Es wird angedeutet, daß sich die Chloridkurve aus der Chlorürkurve und dem

1) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 471.
2) Ib. **40**. 476.
3) Z. anorg Chem. **59**. 82.
4) Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique (3) **34**. 255 (1897).

Digitized by Google

Leitf-anteil aufbaut, der von dem Chlor bzw. der daraus entstandenen Salzsäure herührt. Die ganze Abhandlung ist recht unklar.

Wenn man zur Feststellung der Basizität einer Säure die „Leitfähigkeitstitration“ benutzt, d. h. die Titration unter Messung der Leitf., so lassen die dabei sich ergebenden Leitf-kurven gleichzeitig Schlüsse ziehen auf die relative Stärke der versch. Basizitäten und bei nicht allzustarker Hydrolyse selbst recht schwache Wertigkeitsstufen erkennen. Das Verfahren gründet sich bekanntlich darauf, daß das schneller wandernde H·-Ion durch ein langsamer wanderndes Metallion ersetzt wird, bis schließlich nach dem Eintritt des Leitfminimums durch die Zunahme des wiederum schneller wandernden Hydroxylions ein Anstieg der Leitf. eintritt. Die Lage des Minimums, das im allgemeinen mit dem Neutralpunkte nicht zusammenfällt, erlaubt einen Schluß auf die Hydrolyse des bei der Titration entstandenen Salzes bzw. auf die Stärke der Säure. A. Thiel und H. Römer[1] haben diese Methode zur Bestimmung der Basizität und Stärke von Säuren und Phenolen benutzt und berechnen, unter gewissen vereinfachenden Annahmen, daß im Minimum der Leitf. bei der Titration mit NaOH jede beliebige mittelstarke, einbasische Säure zu rund 15 % gespalten ist. Für KOH ergibt sich rund 21 %. Die Temp. hat wenig Einfluß, hingegen verschiebt die Verd. das Minimum zum Neutralpunkte. Hat man sehr schwache Säuren, so tritt in der Leitf-kurve kein Knick ein, sondern ein Umbiegen, das aber einen qualitativen Schluß auf die Stärke erlaubt. Den Nachweis sehr schwacher Basizitäten kann man weiterhin durch das Verfahren der Rücktitration erleichtern. Die günstige Wirkung der Rücktitration, d. h. der Leitf-titration einer mit überschüssiger Lauge versetzten Säurelsg. durch die Lsg. einer starken Säure, beruht darauf, daß hier bei Abwesenheit der Hydrolyse der zu erwartende Knick weit schärfer ist und darum auch durch die Hydrolyse weniger stark verwischt wird, als bei direkter Titration. Die Methode wurde nun zur Unters. anorg. und org. Säuren, sowie aromatischer Hydroxylverbb. angewandt. Die versch. Kurventypen für starke, mittelstarke und schwache Säuren versch. Basizität werden erörtert und experimentell realisiert. H_3PO_4 wurde in Anfangskonzz. von $^1/_{750}$ bis $^2/_{15}$ Mol-normalität zweibasisch gefunden. Für die saure Funktion des aromatischen Hydroxyls ergaben sich in gewissen Grenzen gesetzmäßige Konstitutionseinflüsse. In einigen besonders günstigen Fällen konnte auf Grund vereinfachender Annahmen die Konst. der Säure aus der Lage des Kurvenminimums quantitativ berechnet werden.

1) Z. physik. Chem. **63**. 711.

Digitized by Google

Dasselbe Problem hat auch G. Bruni[1] mit mehreren Mitarbeitern untersucht. Während aber Thiel und Römer die zu untersuchende Säurelsg. mit bestimmten Mengen Alkali versetzten und so stets wechselnde Volumina erhielten, hat Bruni die Lsg. nach dem Alkalizusatz stets bis zu demselben Vol. aufgefüllt. Er arbeitet außerdem in versch. Konzz., so daß sich der Einfluß der Konzz. auf das Leitf-minimum erkennen läßt. In folgenden Figg. 15, 16, 17 und 18 sind die Leitf-kurven für versch. Verdd. v einiger einbasischer Säuren wiedergegeben, und zwar sind auf den Abszissen die Mole

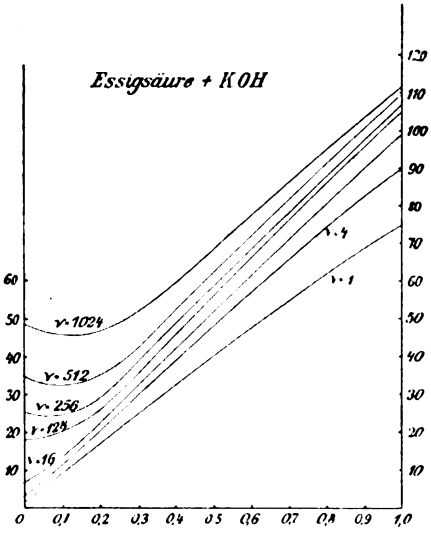


Fig. 15.

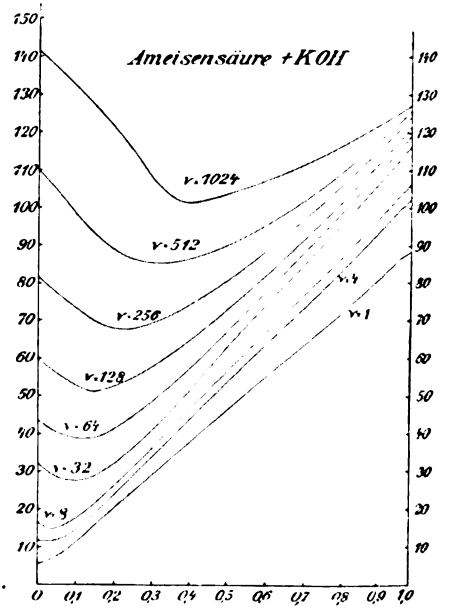


Fig. 16.

Alkali auf 1 Mol. Säure, auf den Ordinaten die Leitff. in reziproken Stromeinheiten wiedergegeben.

Die Kurven gehen nur bis zum Neutralisationspunkte. Bei weiterer Verlängerung bilden sie in diesem Punkte einen Knick, der das Auftreten der Neutralisation kennzeichnet, und der schon von Miolati und von Küster klargelegt worden ist.

Die Minima, die, wie schon Thiel und Römer gefunden haben, keinen stöchiometrischen Wert besitzen, nähern sich mit wachsender Diss-konst. K der Säure oder auch mit steigendem Verd-vol. dem Neutralisationspunkte, so daß sie bei starken Säuren und bei sehr

1) Z. f. Elektroch. **14**. 701, 729, 823.

Digitized by Google

verd. Lsgg. endlich verschwinden, um absteigenden Kurvenästen Platz zu machen. Bruni entw. für das Auftreten und die Lage der Minima aus den allgemeinen elektrochem. Grundlagen einige Gesetze. Für die Leitf. einer Lsg., die im Vol. V ursprünglich 1 Mol. einer Säure enthielt und von der durch Zusatz von Alkali ein Bruchteil x in vollständig diss. Salz umgewandelt worden ist, ergibt sich zu

$$\Lambda = x(l_M + l_A) + \tfrac{1}{2}\left[-(x + K\cdot V) + \sqrt{(x - K\cdot V)^2 + 4KV}\right](l_H + l_A),$$

wenn l_H, l_A und l_M die Beww. des Wasserstoff-, Säure- und des

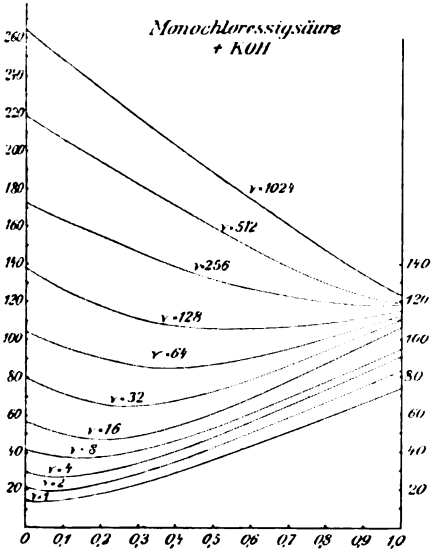


Fig. 17.

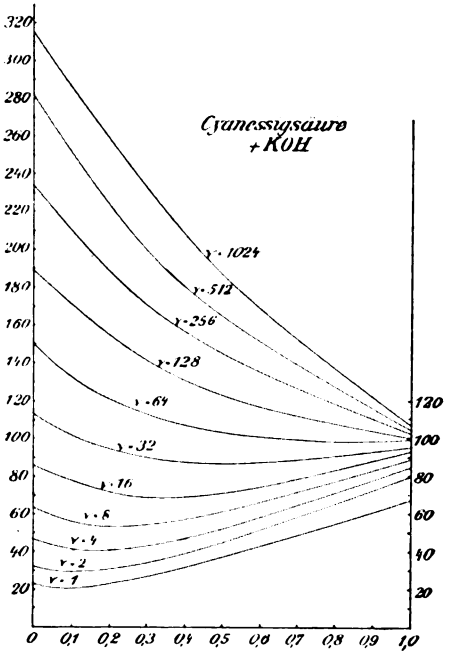


Fig. 18.

Metallions sind. Für diese Gleichung werden dann die Minimumbedingungen ausgewertet und erörtert, und zwar ist

$$x_m = K\cdot V + \frac{2A}{\sqrt{1-A^2}}\cdot\sqrt{K\cdot V}, \text{ wo } A = 1 - 2\frac{l_M + l_A}{l_H + l_A}$$

ist. Bruni prüft seine Gleichungen, die übrigens das allgemeine Gesetz der Leitff. von gemischten Lsgg. zweier Elektrolyte mit gemeinsamem Ion darstellten, von denen der eine dem Diss-gesetz gehorcht, der andere aber vollständig diss. ist, an seinem Versuchsmaterial und findet sie angenähert bestätigt.

Auf die Polemik gegen die Thiel-Römerschen Ergebnisse sei hier nur hingewiesen.

Digitized by Google

Hier muß auch eine Unters. von M. R. Schmidt[1] erwähnt werden, der Phosphorsäure in versch. Konzz. allmählich neutralisierte und dabei die Änderung der Leitf. bestimmte. Er fand, daß das Minimum der Leitf. bei genügend großer Verd. einem Gemisch von der Zus. KH_2PO_4 entsprach. Mit steigenden Konzz. verschiebt sich das Minimum aber mehr und mehr und wird sehr flach, so daß man einen Schluß auf die Basizität der Phosphorsäure nicht mehr ziehen kann.

Leitfähigkeit in nichtwässerigen Lösungen. — Nach den Untersuchungen von Z. Klemensiewicz[2] steht das Antimonchlorür als ionisierendes Lsg-mittel zwischen Wasser und flüssigem SO_2, zeigt aber mit geschmolzenen Salzen keine Ähnlichkeit. Die Eigenleitf. des reinen $SbCl_3$, das bei 72° schmilzt und bei 223° siedet, bei 75° die Dichte 2,681 und bei 97° die Dichte 2,647 besitzt, ist ungefähr dieselbe wie die des reinen Wassers. Der kleinste beobachtete Wert war $8{,}5 \cdot 10^{-7}$. Vf. hat die Leitf. versch. Chloride im $SbCl_3$ untersucht und gefunden, daß sie den Strom gut leiten. Die Diss. ist zwar etwas geringer als im Wasser, dafür ist aber die Bew. der Ionen größer. Ein Grenzwert der Leitf. konnte nicht beobachtet werden. Der Temp-koeff. der Äqu-leitf. fällt mit steigenden Tempp. Demnach ist die Diss-wärme der gelösten Salze hier positiv. Die Viskosität des $SbCl_3$ ist bei 80° noch doppelt so groß wie die des Wasser von 17°, bei 180° aber schon kleiner.

Die Grenzleitff. einiger Elektrolyte in Äthylalkohol haben P. Dutoit und H. Rappeport[3] bestimmt. Der sorgfältig gereinigte Alkohol, der weniger als 0,05% Wasser enthielt, besaß eine Eigenleitf. von der Größenordnung 10^{-7}. Bei 18° sind die Grenzleitff. in Siemenseinheiten für

KJ . . .	39,2	NH_4Br . . .	36,1
NaJ . . .	39,1	K·CNS . . .	41,1
LiJ . . .	35,0	Na·CNS . . .	41,6
NH_4J . .	35,8	NH_4·CNS . .	38,0
KBr . . .	39,6	CH_3COONa . .	31,8
LiBr . . .	36,3	$AgNO_3$ . . .	35,0

Das Gesetz von Kohlrausch von der unabhängigen Wanderung der Ionen ist auch in alkoholischen Lsgg. erfüllt. Im Gegensatz zu Völlmer finden Dutoit und Rappeport; daß das Verhältnis der

1) Am. Chem. J. **40**. 305.
2) Krakauer Anzeiger **6**. 485.
3) J. chim-phys. **6**. 545.

Digitized by Google

Wanderungsgschww. in Wasser und Alkohol nicht streng konst. ist. Auch das Ostwaldsche Verd-gesetz gilt bei den untersuchten Elektrolyten nicht.

Die Leitf. des Jodkaliums in alkoholischen Lsgg. hat auch B. B. Turner[1] in größerem Umfange untersucht. Die mol. Leitf. erreicht bei 25° ihren Grenzwert von $48{,}5 \pm 0{,}5$ reziproken Ohm bei einer Verd. von 20000 Litern. Hier ist also der Diss-grad $\alpha = 1$ erreicht. Die Diss-grade nehmen mit steigenden Tempp. ab. In einer 0,1 n Lsg. ist α bei 0° gleich 0,49, bei 25° gleich 0,46 und bei 78° gleich 0,35. Turner hat auch einige Messungen an LiCl und LiBr angeführt, die aber wenig genau sind.

Vor einiger Zeit hatte Pfeiffer[2] bei der Unters. der Leitf. von Wasser-Alkoholgemischen Knicke, Maxima und Minima beobachtet. Eine neue, sehr sorgfältige Unters. von A. Doroschewski und M. Roshdestwenski,[3] die im Zusammenhange mit ihren Studien über die physikalischen Eigenschaften der Wasser-Alkoholgemische steht, kann dies aber nicht bestätigen. Versuche, die mit CO_2-haltigem Alkohol angestellt wurden, machen es wahrscheinlich, daß die Pfeifferschen Resultate durch Verunreinigung der Lsgg. mit CO_2 entstellt sind. Die spez. Leitf. $\lambda \cdot 10^6$ bei 15° ist folgende:

Gew. Proz. Alkohol	$\lambda . 10^6$	Gew. Proz. Alkohol	$\lambda . 10^6$
0,0	1,097	60,4	0,223
2,6	0,949	71,4	0,235
13,6	0,540	74,6	0,238
20,1	0,414	80.6	0,248
28,2	0,313	86,3	0,235
37,4	0,256	91,1	0,215
44.2	0,237	94,9	0,196
50,4	0,234	98,5	0,133
56,0	0,219	100,0	0,097

Für Gemische mit 0 bis 50% Alkohol gilt zwischen der Konz. C und λ die Beziehung $\lambda \cdot C^{2/3} = \text{konst.}$ Ferner ist $\frac{\eta \cdot \lambda}{D} = \text{konst.}$, wenn η der Reibungskoeff. und D die DC des Gemisches ist.

Die elektrische Leitf. der Verbb. des Dimethylpyrons mit Tribromessigsäure in Lsgg. von Äthylbromid hat W. Plotnikow[4] ge-

1) Am. Chem. J. **40**. 558.
2) Ann. Phys. [4] **25**. 232; **26**. 226.
3) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 887. 4) Ib. **40**. 1238.

Digitized by Google

messen. Es ergab sich, daß die Lsgg. der Verb. $2C_7H_8O_2 \cdot CBr_3COOH$ am schlechtesten leiten, die der Verb. $C_7H_8O_2 \cdot 2CBr_3COOH$ aber am besten. Ganz Entsprechendes war schon früher bei der Trichloressigsäure gefunden worden.

Im Anschluß daran polemisiert W. Plotnikow[1] gegen einige Erklärungsversuche von McIntosh, Steele und Archibald[2] zu den anomalen Veränderungen der Leitf. in nichtwäss. Lsgg. mit der Konz. Er bezweifelt, daß man diese Änderungen nur durch die Annahme von Komplexbildungen erklären kann.

Es sei hier auch noch eine Unters. W. Plotnikows[3] über die elektrische Leitf. und Struktur der komplexen Verbb. von $AlBr_3$ mit Toluol und Benzol erwähnt.

Nach L. Bruner[4] besitzen sowohl Jod wie auch Brom in Nitrobenzol eine beträchtliche elektrolytische Leitf., die sich aber mit der Zeit ändert. In Tetrachlorkohlenstoff leitet Br aber nicht, ebensowenig wie J in Toluol.

Die noch immer ungeklärten Beziehungen zwischen der Leitf. von Lsgg. und ihrer Viskosität η reizen noch immer zu neuen Untersuchungen. So haben P. Dutoit und H. Duperthuis[5] den Waldenschen Ausdruck $\eta \cdot \mu_\infty = \text{konst.}$, wo μ_∞ die Grenzleitf. ist, an Lsgg. von NaJ in Alkohol, Propylalkohol, i-Butylalkohol, i-Amylalkohol, Aceton und Pyridin bei versch. Tempp. geprüft, aber keine Konstanz gefunden. Die Unterschiede werden bei den versch. Lsg-mitteln mit wachsenden Tempp. sogar größer. Man kann daher wohl besser annehmen, daß sich das Produkt $\eta \cdot \mu_\infty$ mit fallenden Tempp. einem Grenzwerte 0,5 nähert. Man kann mit Kohlrausch annehmen, daß die Ionen sich mit einem Hof von Lsg-mittelmoll. umgeben, so daß die Fortbewegung des Ions schließlich von der inneren Reibung des Lsg-mittel allein abhängt. Die Anzahl dieser umgebenden Moleküle nimmt mit der Temp. ab. Zu diesem Schlusse sind die Vff. auch durch eine Unters.[6] der Änderung der Diss-wärme eines Salzes mit der Temp. gekommen. Zwischen der Temp-abhängigkeit der Diss-wärme und des Produktes $\eta \cdot \mu_\infty$ in versch. Lsg-mitteln besteht ein nicht zu verkennender Parallelismus.

---

1) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1243.
2) Proc. Lond. R. Soc. **74**. 321.
3) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1247.
4) Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 731.
5) J. Chim. phys. **6**. 726.
6) Ib. **6**. 699.

Digitized by Google

In etwas anderer Weise hat W. H. Green[1] das Problem zu lösen versucht. Er setzt zu den wäss. Lsgg. von HCl oder LiCl steigende Mengen von Rohrzucker und untersucht nun die Änderung von innerer Reibung und Leitf. Die Beziehungen zwischen der Viskosität η und der Konz. lassen sich durch keine Formel bisher genau wiedergeben. Am besten ist vielleicht die Gleichung $\frac{\eta}{\eta_0} = A^{\frac{v}{w}}$ dazu geeignet, in welcher η_0 und w die innere Reibung und das Vol. des Lsg-mittels, v das Vol. der gelösten Substanz bedeutet.

Eine zweite Unters.[2] beschäftigt sich mit der Beziehung zwischen Ionenbew. und Fluidität, die jedoch auch nicht klar erkannt werden konnte. Proportionalität zwischen beiden besteht nicht.

Geschmolzene Salze. — A. Benrath[3] hat die Frage zu beantworten gesucht, ob sich die Leitf. eines Salzes beim Schmelzpunkt sprungweise oder kontinuierlich ändert. An kleinen Salzzylindern, die mit 1000 Atm. zusammengepreßt und an den ebenen Flächen mit Graphit bedeckt waren, konnte er feststellen, daß die Leitf. des $AgNO_3$, KNO_3 und $NaNO_3$ beim Schmelzen plötzlich mehr als 100000 mal so groß wird wie vor dem Schmelzen. Er schlägt daher vor, den Schmelzpunkt mit Hilfe von Leitf-messungen zu bestimmen. Benrath beschäftigt sich dann noch mit der Frage nach der Änderung der Leitf. in einer Reihe von Mischkristallen mit steigender Konz. Die Versuche an den Mischkristallen von $AgNO_3$, KNO_3 und $NaNO_3$ ergaben, daß die Leitf. eines Mischkristalles größer als die aus den Leitff. der Komponenten berechnete ist. Es verhalten sich also auch in dieser Beziehung die Leiter zweiter Klasse umgekehrt wie die Leiter erster Klasse.

Da die von Kalmus[4] gefundenen Leitf-werte für geschmolzenes KNO_3 und $NaNO_3$ um ungefähr 3 % größer sind als die früher von A. Bogorodski gefundenen, so nimmt letzterer[5] an, daß Kalmus die Tempp. seiner Schmelzen um 8 bis 9° zu niedrig bestimmt hat.

K. Arndt hat in Gemeinschaft mit A. Geßler[6] seine Leitfmessungen an geschmolzenen Salzen[7] weiter fortgesetzt. Die spez. Leitff. sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

---

1) Proc. Chem. Soc. **24**. 187; J. Chem. Soc. **93**. 2023.
2) Ib. **24**. 187; Ib. **93**. 2049.
3) Z. physik. Chem. **64**. 693.
4) Jahrb. Elch. **14**. 266 (1907).
5) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 192.
6) Z. f. Elektroch. **14**. 662, 665.
7) Jahrb. Elch. **12**. 294 (1906); **14**. 263 (1907).

Digitized by Google

θ	$CaCl_2$	KCl	KBr	KJ	NaBr	NaJ	AgCl	AgBr	AgJ	$NaPO_3$	B_2O_3
450	—	—	—	—	—	—	—	2,93	—	—	—
500	—	—	—	—	—	—	—	3,02	—	—	—
550	—	—	—	—	—	—	4,34	3,10	2,46	—	—
600	—	—	—	—	—	—	4,48	3,18	2,52	0.30	—
650	—	—	—	—	—	—	4,62	—	2,59	0,425	—
700	—	—	—	1,39	—	2,56	4,76	3,34	2,64	0,55	—
750	—	—	1,65	1,51	—	2,63	—	—	—	0,675	—
800	1,90	2,19	1,75	1,64	3,06	2,70	4,98	3,50	2,72	0,80	0,000007
850	2,12	2,30	1,85	—	3,23	2,76	—	—	—	0,925	0,000012
900	2,32	2,40	1,95	—	3,30	2.83	5,14	3.68	—	1,05	0,000021
950	2,50	2,50	2,05	—	—	2,90	—	—	—	1,175	0,000033
1000	2,66	2,61	—	—	—	—	—	—	—	1,30	0,000046
1050	2,76	—	—	—	—	—	—	—	—	1,42	—
1100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,54	—

Der Temp-koeff. der Leitf. der geschmolzenen Salze ist weit kleiner als der der wäss. Lsgg. Die früher für KCl und NaCl gefundene Regelmäßigkeit, daß die Leitf. der absoluten Temp. proportional ist, gilt für KBr, KJ, NaBr und NaJ nur angenähert. Es ergab sich ferner, daß sich die Leitf. der Gemische von KCl und NaCl annähernd additiv, von $CaCl_2$ und $SrCl_2$ aber recht gut additiv berechnen läßt.

Um aus den oben angegebenen spez. Leitff. die Äqu-leitff. der geschmolzenen Salze zu berechnen, haben Arndt und Geßler nach der Auftriebsmethode die spez. Gewichte der Schmelzen bestimmt. Bei 900° erhält man dann für die Konzz. c in Grammäqu. folgende Äqu-leitff. Λ.

	KCl	NaCl	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$
c	19,7	25,3	36,2	34,0	30,5
Λ	123,5	144,5	64,1	58,2	56,1

Die elektrische Leitf. von geschmolzenem n-Propyl-, n-Butyl- und i-Butylchinoliniumtrijodid hat C. Schall[1] gemessen. Diese Trijodide sind keine sehr stabilen Verbb., sondern spalten in der Hitze, z. B. beim Umkristallisieren aus siedendem Alkohol, leicht Jod ab. Der Wid. der geschmolzenen Trijodide ist weit geringer als bei reinen org. Fll., er wächst mit dem Aufstieg in der homologen Reihe und mit dem Grade der möglichen Unterkühlung. Beim Erstarren wächst er so stark, daß er mit der benutzten Methode nicht mehr festgestellt

1) Z. f. Elektroch. **14.** 397.

Digitized by Google

werden konnte. Das ganze Verhalten der Trijodide entspricht ihrer Auffassung als Komplexsalze.

H. M. Goodwin und R. D. Mailey haben früher[1] die Dichten versch. geschmolzener Salze gemessen und bestimmen nun auch ihre Viskositäten und Leitff. Es ergab sich, daß die reziproken Werte der Viskositäten, die Fluiditäten, bei den untersuchten Salzen, vor allem Nitraten, proportional der absoluten Temp. zunahmen. Hingegen zeigte der Temp-koeff. der Leitf. eine Abnahme. Demnach ist die Foussereausche Regel, nach der das Produkt aus Viskosität und spez. Leitf. konstant sein soll, nicht streng erfüllt. Bezieht man aber Viskosität und Leitf. auf das Mol, so ist praktisch genügende Konstanz vorhanden, besonders beim KNO_3 und bei Mischungen aus KNO_3 und $NaNO_3$. Eine Temp-zunahme scheint eine allmähliche Abnahme der Diss. der geschmolzenen Salze zu bewirken.

Gemeinsam mit H. T. Kalmus hat dann Goodwin[3] diese Unterss. auf $PbCl_2$, $PbBr_2$ und $K_2C_2O_7$ ausgedehnt. Das Produkt aus Viskosität und Leitf. ist für Kaliumbichromat über ein Temp-intervall von 110° gut konstant, nimmt aber beim $PbCl_2$ und $PbBr_2$ stark ab. Auch hier kommen die Vff. zu dem Ergebnis, daß die geschmolzenen Salze weitgehend diss. sind.

Leitfähigkeit von festen Stoffen. — W. Guertler[4] folgert aus dem heutigen Stande unserer Kenntnis des elektrischen Leitvermögens der Metallegierungen für die Technik, daß das Suchen nach einem neuen metallischen Elektrizitätsleiter, dessen Leitf. annähernd der unserer guten Leiter Cu, Ag, Au nahe kommt, fruchtlos ist. Ein Zusatz irgendwelcher Art zu den Metallen kann höchstens den Sinn haben, andere technisch wichtige Eigenschaften auf Kosten der Leitf. zu verbessern. Legierungen für elektrische Widd. mit kleinem Temp-koeff. können nur bei den Legierungen gesucht werden, welche ihrer Hauptmenge nach aus einem oder mehrerer Metallen der hochschmelzenden mischkristallbildenden Gruppe Fe, Ni, Cu, Ag, Au, Pt bestehen.

Um die Annahme zu prüfen, ob der Elektrizitätsdurchgang durch Metalle mit einem Materialtransport verknüpft ist, hat J. Kinsky[5] den Strom längere Zeit durch Säulen hindurchgeschickt, die aus Cu-

1) Physic. Rev. **25**. 469 (1907).
2) Ib. **26**. 28.
3) Ib. **27**. 328.
4) Metallurgie **5**. 292.
5) Z. Elch. **14**. 406.

Digitized by Google

und Zn-Platten, aus Fe- und Messing-Platten, oder aus Cu- und Ag-Platten aufgebaut waren. Eine Gewichtsveränderung war in keinem Falle zu konstatieren. Ferner zeigte es sich, daß der Stromdurchgang in einem Bariumamalgam keine Konz-änderung hervorrief.

W. Guertler hat seine Betrachtungen[1] über die elektrische Leitf. von Legierungen fortgesetzt und bringt[2] einige Bemerkungen zu dem Gesetze von Matthiessen, betreffend den Temp-koeff. der elektrischen Leitf. der Metallegierungen. Matthiessens Gesetz besagt: In jeder beliebigen Legierung ist das Verhältnis der tatsächlich beobachteten Leitf. zu der nach der Mischungsregel aus den Werten der reinen Metalle und ihren relativen Vol-mengen berechneten Leitf. $\varkappa_m$ gleich dem Verhältnis des tatsächlich beobachteten Temp-koeff. P_a zu dem nach der Mischungsregel berechneten Temp-koeff. P_{am}. Es gilt also $\frac{\varkappa}{\varkappa_m} = \frac{P_a}{P_{am}}$, wo $P_a = \frac{\varkappa_0 - \varkappa_{100}}{\varkappa_0} = \frac{W_{100} - W_0}{W_{100}}$ ist. Barus stellt an Stelle dieses Gesetzes von Matthiessen ein anderes auf, welches nicht für alle Legierungen gemeinsam, sondern für die Legierungen je eines Metalles mit nicht zu großen Mengen, bis etwa 10%, beliebiger anderer Metalle gültig sein soll. Nach Barus ergibt sich die Abhängigkeit der Leitf. $\varkappa$ vom Temp-koeff. α zu $\varkappa = \frac{\alpha + m}{n}$, wo m und n Konstt. des jedesmal einer Legierungsgruppe gemeinsamen Ausgangsmateriales sind. Guertler führt nun aus, daß die von Matthiessen gegebene Gesetzmäßigkeit als die allgemeinere und exaktere anzusehen ist, während die von Barus gegebene, nur unter gewissen Vorbehalten gültige, für gewisse Legierungsgruppen vereinfachte Regeln gibt, anderseits aber auch auf eine Darst-form hindeutet, welche die Existenz oder Nichtexistenz von Mischkristallen oder Verbindungen sehr augenfällig deutet.

Im Anschluß an diese Arbeit zeigt aber E. Rudolfi[3], daß sowohl die Matthiessensche als auch die Barussche Formel Spezialgleichungen sind, von denen eine jede nur unter bestimmten Voraussetzungen gilt. Besitzen die beiden zu legierenden Metalle annähernd gleiche elektrische Leitf., so ist die Barussche Formel der Matthiessenschen Gleichung vorzuziehen. Besitzen die zu legierenden Metalle versch. Leitf., so gilt auch in diesem Falle bei geringen Zusätzen des zweiten Metalles die Formel von Barus besser als die Gleichung von Matthiessen. Bei größeren Zusätzen des zweiten Metalles versagt jedoch die Barussche Beziehung und die Formel

1) Jahrb. Elch. **14**. 272 (1907).
2) Physik. Z. **9**. 29. 3) Ib. **9**. 198.

Digitized by Google

von Matthiessen ist dann die exaktere. Allgemeingültigkeit kann aber weder die eine noch die andere Gleichung beanspruchen. Eine solche besitzt vielmehr nur die von Liebenow aus seiner Hauptgleichung abgeleitete Beziehung $\gamma = \frac{A_0 \cdot \alpha + B_0 \cdot \beta}{C_0}$. In der Liebenowschen Hauptgleichung $C_0(1 + \gamma \cdot t) = A_0(1 + \alpha \cdot t) + B_0(1 + \beta t)$ sind C_0, A_0 und B_0 die elektrischen Widd. der Legierung und ihrer beiden Komponenten bei einer Nulltemp., γ, α und β die entsprechenden Temp-koefff. dieser Widd.

An diese Ausführungen schließen sich noch einige polemische Bemerkungen.[1]

Die elektrische Leitf. der Mg-Pb-Legierungen hat N. J. Stepanow[2] untersucht, um zu den aufgestellten Regeln[3] neues Material zu bringen. Die experimentelle Schwierigkeit besteht in der Herst. geeigneter und einwandfreier Meßpräparate. Vf. verfuhr folgendermaßen: „Die in einem Graphittiegel unter einer schützenden Schicht von Chlorkalium und Chlorlithium zubereitete Schmelze wurde mit Hilfe einer Quecksilberpumpe in schwer schmelzbare, von innen mit Ruß bedeckte Glasröhren eingesaugt. Die Röhren wurden in einem kleinen elektrischen Ofen, der sich über dem Tiegel befindet, erwärmt. Die Pumpe war so konstruiert, daß während des Erwärmens des Röhrchens durch dasselbe ein Strom trockenen Leuchtgases durchgeleitet werden konnte, welcher die Rußschicht trocknete und vor Verbrennen schützte. Diese Schicht schützt das Glas so gut, daß beim Einsaugen selbst von reinem Magnesium keine Spuren von Reduktion des Glases zu beobachten waren. Es ist sehr ratsam, die Saugöffnung parallel der Röhrenachse, nicht aber senkrecht zu machen; dann wird die geschmolzene Schutzschicht weder in das eintauchende Rohr fließen, noch seine Wände verunreinigen. Die Röhren wurden unter gleichen Bedingungen (in Sand) abgekühlt, aus dem Ofen herausgenommen und auf dem Amboß vorsichtig zerschlagen. Auf diese Weise wurden Stäbchen von 3 bis 4 mm Durchmesser und einigen Zentimetern Länge erhalten. Vor der Messung wurde die Oberfläche des Stäbchens mit feinem Schmirgelpapier gereinigt.“ Es wurde nun die Leitf. und ihre proz. Abnahme von 0 bis 100° bei den Mg-Pb-Legierungen gemessen. Die Schmelzkurve weist auf das Auftreten einer Verb. Mg_2Pb hin. In diesem Punkte besitzt die elektrische Leitf. ein Minimum. Mg_2Pb leitet 8,55 mal

1) Physik. Z. **9**. 404, 607; vgl. auch R. Ruer, Metallographie in element. Darstellung 1907, S. 230 u. ff.

2) Z. anorg. Chem. **60**. 209. 3) Jahrb. Elch. **14**.

Digitized by Google

schlechter als die am schlechtesten leitende Komponente Pb. Außerdem aber deutet die Leitf-kurve darauf hin, daß Pb und Mg miteinander feste Lsgg. bilden, was weder die thermische, noch die mikrographische Methode andeuten.

Die bisherigen thermoelektrischen Theorien über den Wid. von Legierungen von Rayleigh und Liebenow hat E. J. Lederer[1] experimentell geprüft und ist zu dem Ergebnis gekommen, daß beide Theorien für Manganin, Neusilber, Nickelin und Konstantan nicht zutreffen.

A. Guntz und H. Broniewski[2] haben den elektrischen Wid. der Alkalien, des Galliums und des Tellurs zwischen — 187 und 19° gemessen.

Kupferjodür, welches die Elektrizität im reinen Zustande sehr wenig leitet, läßt sich nach K. Bädeker[3] durch Einwirkung von freiem Jod in einen Körper verwandeln, dem etwa das 100fache Leitv. der bestleitenden Schwefelsäure zukommt. Es findet dabei eine kleine Aufnahme von Jod statt. Da CuJ beim Belichten ebenso wie AgJ etwas J abspaltet, so ist es erklärlich, daß die Leitf. des CuJ durch Belichten ansteigt.

Die elektrische Leitf. des geschmolzenen Schwefels hat A. Wigand[4] zu bestimmen versucht.

C. Doelter[5] hat seine Unterss. über die Leitf. und die Diss. der Silikate fortgesetzt.

Mit der Herst. eines die Elektrizität leitenden Glases hat sich Ch. E. S. Phillips[6] beschäftigt. Aus 32 Teilen Natriumsilikat, 5 Teilen Borax, 0,8 Bleioxyd und 0,2 Natriumantimoniat erhält man ein durchsichtiges, gegen Säuren ziemlich widerstandsfähiges Glas, dessen spez. Wid. bei 20° $5 \cdot 10^8$ Ohm ist. Bei 550° beginnt es weich zu werden.

Für die Abhängigkeit des elektrischen Leitv. des Selens von der Intensität i der Bestrahlung hatte Hopius die Formel $\frac{1}{W} = a \sqrt[3]{i}$ aufgestellt, wo W der elektrische Wid. und a eine Konst. ist. Hesehus stellte seine Beobachtungen durch die Formel $i = a(b^m - 1)$ dar, wo m das Leitv. ist und a und b Konstt. sind. G. Athanasiadis[7] hat diese beiden Gleichungen experimentell geprüft, hat sie aber nicht bestätigen können. Er schlägt eine neue Formel $i = k(k - a)b$

1) Ber. Akad. Wiss. Wien. **117**. IIa, 311.
2) C. r. **147**. 1474. 3) Physik. Z. **9**. 431.
4) Verh. d. D. Physik. Ges. **10**. 495.
5) W. Mon. **29**. 607; Ber. Akad. Wiss. Wien. **117**. 845.
6) Edingh. Proc. **28**. 627. 7) Ann. Phys. (4) **25**. 92.

Digitized by Google

vor, in der das Leitv. des Selens $k = \frac{1}{W} \cdot 10^5$ ist. Diese Formel gibt die Versuchsergebnisse nicht nur mit weißem Lichte, sondern auch mit rotem und blauem Lichte genügend genau wieder.

Überführungszahlen, Wanderungsgeschwindigkeiten, Ionenbeweglichkeiten. — Überführungsversuche, die A. A. Noyes und G. V. Sammet an verd. Salzsäurelsgg. angestellt hatten[1], hatten für Wasserstoffion eine viel höhere Äqu-leitf. ergeben, als Kohlrausch aus seinen Leitf-messungen berechnet hatte. Da diese Abweichung vielleicht auf einen Fehler in den extrapolierten Werten der äqu. Leitf. von Säuren bei der Konz. Null zurückzuführen war, so untersuchten H. M. Goodwin und R. Haskell[2] die Wirkung von Verunreinigungen des Wassers auf die Leitf. sehr verd. Salz- und Salpetersäure, gelangten aber bei Elimination der Wirkung der Verunreinigungen zu noch etwas niedrigeren Werten der äqu. Leitf. des Wasserstoffions als Kohlrausch, nämlich zu 315 bei 18° statt 318, während Noyes und Sammet 330 gefunden hatten. Zur Aufklärung dieser Divergenzen haben A. A. Noyes und Yogoro Kato[3] neue Überführungsversuche mit Salpeter- und Salzsäure unternommen, wobei bis zu 0,002 norm. Lsgg. herabgegangen wurde. Das Verfahren war das von Noyes und Sammet benutzte, mit geringfügigen Abweichungen. Die endgültigen Werte der Überführungszahlen und der äqu. Leitf. des Wasserstoffions bei 20° sind in folgender Tabelle enthalten.

Äquivalente im Liter		Überführungszahl · 10^3		Äquivalente Leitfähigkeit des $H^·$	
HNO_3	HCl	HNO_3	HCl	HNO_3	HCl
0.058	0,051	155.7	166,0	350,3	344,2
0,0184	0,017	159,6	167,5	340,2	340,5
0.0067	0.0056	160.0	167,1	339,1	341,4
0.0022	0,0021	162,8	171.1	332,2	331,8
0	0	166,0	174,5	324,6	324,0

Aus den Ergebnissen ziehen die Vff. den Schluß, daß die Überführungszahl des Anions von Säuren und daher das Verhältnis der Geschw. der Anionen zu der Geschw. des Wasserstoffions bei sehr niedrigen Konzz. (0,001 n und weniger) einige Prozz. höher ist als bei mittleren Konzz. (0,05 bis 0,005 norm.). Es tritt also eine Änderung der relativen Geschww. ein, selbst nachdem die Konz. des

1) Z. physik. Chem. **43**. 49 (1903).
2) Phys. Rev. **19**. 369 (1904).
3) Z. physik. Chem. **62**. 420; J. Am. Chem. Soc. **30**. 318.

Digitized by Google

gelösten Stoffes so klein geworden ist, daß die Lsg. als Medium von von dem reinen Lsg-mittel kaum verschieden ist.

Über die Leitf. von Pikrinsäurelsgg. hat H. Gorke[1] gearbeitet und an die Messungen einige Rechnungen über die Bew. des H'-Ions geknüpft. Bei den Leitf-messungen wurde die Alkalität des verwendeten Wassers analytisch bestimmt und in Rechnung gesetzt. Es hat sich gezeigt, daß dadurch der Grenzwert des mol. Leitv. von Säuren eine beträchtliche Erhöhung erfährt, während in allen anderen Arbeiten, ausgenommen die Arbeit von Noyes und Sammet[2], die gegenteilige Ansicht zum Ausdruck kommt. Die mol. Leitff. der Pikrinsäurelsgg. sind in folgender Tabelle angegeben.

Konzentration	Temperatur			
m	0°	18°	25°	$\sqrt{m}$
0,05	—	297,4	331,8	0,224
0,03	219,8	308,2	342,8	0,173
0,02	224,3	315,4	350,5	0,141
0,01	229,5	324,4	360,3	0,100
0,002	—	336,7	374,0	0,045
0,001	—	339,9	377,1	0,032

Für den Grenzwert der mol. Leitf. ergab sich graphisch mit der Abszisse $\sqrt[3]{m}$ für 18° der Wert 346,5, für 25° der Wert 384,5, während die Kohlrauschsche Formel $\Lambda_0 - \Lambda = P \cdot m^{1/2}$ mit $P = 221{,}4$ bzw. 236 die Werte 346,4 und 384,2 lieferte. Die aus diesen Leitf-messungen berechnete Diss-konst. der Pikrinsäure zeigte bei den versch. Verdd. keine Konstanz, sondern nahm von 0,27 bis 0,05 ab. Es wird also wiederum bestätigt, daß die Leitf. starker Elektrolyte kein Maß für den Diss-grad ist. Um die Bew. des H-Ions zu ermitteln, wurde ferner die Leitf. des Na-Pikrats gemessen.

m	0°	18°	25°
0,05	36,2	60,5	71,2
0,02	—	63,4	74,6
0,01	39,3	64,9	76,2
0,002	—	66,7	78,7
0,0002	—	68,6	81,0
Λ_0	—	69,5	81,8
U_{Na}	—	43,5	51,1
V_{Pikrat}		26,0	30,7

Temp-koeff. = 0,0241.

1) Z. physik. Chem. **61**. 495; vgl. Jahrb. Elch. **15**. 331 (1908).
2) Ib. **43**. 49 (1903); Ib. **9**. 230 (1902).

Digitized by Google

Mit Hilfe dieses Wertes ergibt sich dann $U_{II} = 320$ bzw. 353, während der Temp-koeff. des H-Ions gleich 0,0148, nach Kohlrausch 0,0153 ist. Die Gorkeschen Werte sind so berechnet, daß sie einen untern Grenzwert darstellen und vielleicht um ein Proz. erhöht werden müssen. Die Bew. des H-Ions beträgt also bei . . . 18° 25°
nach Noyes und Sammet mindestens 327 361
nach Gorke höchstens . . . . . 324 357.

Die Überführungszahl des Anions der Salzsäure bei 18° ist von Jahn und Bogdan[1] zu 0,174 gefunden worden, von Noyes und Sammet[2] zu 0,167, während Kohlrausch und Holborn 0,172 angeben. Um den Grund dieser Abweichungen kennen zu lernen, bestimmen K. Drucker und B. Kršnjavi[3] die Überführungszahl der verd. Salzsäure aufs neue und suchen dabei mit größter Sorgfalt zu verfahren. Der verwendete App. ist dem von Nernst und Löb einst benutzten sehr ähnlich, hat aber Pd-Elektroden. Als Mittel aus einer größeren Anzahl von Versuchen ergab sich bei 18° $n_A = 0{,}1697$ $n_K = 0{,}1647$. Wahrscheinlich ist der anodische Wert der genauere. Den Grund der Differenz haben die Vff. nicht auffinden können. Sie schließen aber, daß die Überführungszahl des Chlors in hochverd. Salzsäure mindestens 0,170 ist. Der Bew-wert des Wasserstoffions soll nach ihren auch schon früher dargelegten Gründen höchstens 313 sein.

In einer recht mangelhaften Unters. über die Elektrolyse der Salzsäure kommt E. Doumer[4] zu dem merkwürdigen Ergebnis, daß die H- und Cl-Ionen dieselbe Bew. besitzen.

Die Überführungszahl der verd. Schwefelsäure steigt nach W. C. D. Whetham und H. H. Paine[5] mit zunehmender Verd. von 0,186 in 0,1 n Lsg. bis auf 0,202 in 0,0005 n Lsg. Das Steigen der Überführungszahl sowie das Abnehmen der Leitf., die nach früheren Unterss. Whethams durch ein Maximum geht, lassen sich durch die Annahme erklären, daß die Bew. des H-Ions mit steigender Verd. abnimmt. Indessen ist diese Erklärung, wie die Vff. selbst zugeben, sehr unwahrscheinlich. Viel näher liegt es, eine Verunreinigung, Spuren von Ammoniumkarbonat, anzunehmen, und eine Überschlagsrechnung zeigt, daß die Möglichkeit des Vorhandenseins einer Spur dieser Verunreinigung durchaus im Gebiete der Wahrscheinlichkeit liegt.

1) Z. physik. Chem. **37**. 707 (1901).
2) Ib. **43**. 49 (1903).
3) Ib. **62**. 731.
4) C. r. **146**. 894.
5) Proc. Roy. Soc **81**. A, 58.

Digitized by Google

J. Roux[1] hat die Beww. der Ionen einiger seltener Erden aus der Leitf. einiger ihrer Salze bei 18° berechnet.

Lsg.	Beweglichkeit in 0,01	0.005	0,0001 n Lsg.
$^1/_3$ $La(NO_3)_3$	111	112	—
$^1/_3$ $LaBr_3$	111	112,5	116
$^1/_3$ $YtBr_3$	115	116,5	—
$^1/_3$ $CeBr_3$	112	—	—
$^1/_3$ $GdBr_3$	91	—	—
$^1/_3$ $SmBr_3$	66	—	—

Es ist sehr überraschend und zugleich sehr unwahrscheinlich, daß die Beww. dieser Ionen, mit Ausnahme des Sm, größer als die der ein-, zwei- und dreiwertigen Ionen sein sollte. Nur H- und OH-Ionen haben eine weit größere Bew. Eine genauere Unters. mit Berücksichtigung der Hydrolyse dieser Salze würde wohl zu anderen Ergebnissen führen.

Eine recht interessante Anwendung der Überführungszahlen zur Berechnung der Ionenhydratation hat B. Reinhold[2] auf Veranlassung von Riesenfeld gegeben. Die nach Hittorf experimentell bestimmte Überführungszahl gibt nur dann ein Maß für das Verhältnis der Wanderungsgeschww. der Ionen, wenn unter dem Einfluß des elektrischen Stromes lediglich Ionentransport stattfindet, also sowohl die undiss. Molekeln des Elektrolyten als auch die Moleküle des Lsgmittels an ihrem Platze verharren. Liegt Hydratation vor, so muß also die Differenz der an einem Anion und einem Kation angelagerten Wassermoleküle aus der gemessenen Überführungszahl zu berechnen sein. Liegt ein einwertiger binärer Elektrolyt vor, von dem ein Grammäqu. in a Molen Wasser gelöst ist, wandern ferner mit einem Anion x Moleküle Wasser mehr als mit einem Kation und ist w die „wahre“ Überführungszahl des Anions, so ergibt sich die tatsächlich beobachtete Überführungszahl zu $n_A = w - \frac{x}{a}$. Für 0,5 n Salzsäure fand Reinhold $n_A = 0{,}162$, während w nach Noyes und Sammet gleich 0,168 ist. Daraus folgt, daß sich am Cl-Ion ein Überschuß von 3,7 Molen Wasser gegen ein H-Ion ergibt. Buchböck[3] fand früher aus den Konz-änderungen eines hinzugefügten indifferenten Stoffes drei Moleküle H_2O.

1) C. r. **146**. 174.
2) Z. f. Elektroch. **14**. 765.
3) Z. physik. Chem. **55**. 563 (1906).

Digitized by Google

Auch aus den EMKK. läßt sich ein Schluß auf die Größe der Hydratation ziehen, wenn man in die Formel für die EMK eines Konzelementes mit reversiblen Elektroden erster Art $\varepsilon = \frac{R \cdot T}{F} \int_{\text{Kat.}}^{\text{An.}} a \cdot n_A \cdot \frac{dp}{p}$ den oben für n_A gefundenen Wert einsetzt und die Annahme macht, daß die Hydratation innerhalb der Konz-grenzen konstant bleibt. Mit Hilfe der Duhemschen Beziehung $\frac{d \ln \pi}{da} + a \frac{d \ln p}{da} = 0$, wo π der Dampfdruck der gelösten Substanz ist, ergibt sich nach der Integration $\varepsilon = \frac{RT}{F} \cdot w \cdot \ln \frac{\pi_K}{\pi_A} + \frac{RT}{F} \cdot x \cdot \ln \frac{p_K}{p_A}$, und setzt man das Verhältnis der Dampfdrucke gleich dem Verhältnis der Konzz., so folgt schließlich $\varepsilon = \frac{R \cdot T}{F} \cdot w \cdot \frac{C_K}{C_A} + \frac{RT}{F} \cdot x \ln \frac{p_K}{p_A}$. Nach dem Massenwirkungsgesetz geht das erste Glied in die Nernstsche Formel über. Für unendlich verd. Lsgg. werden die Wasserdampfdrucke einander gleich und bringen das zweite Glied zum Verschwinden. Da dann in der letzten Gleichung außer x nur bekannte oder meßbare Größen vorkommen, so kann die Formel wohl zur numerischen Berechnung der Hydratation dienen, zumal die Konzz. und Dampfdrucke im Log. stehen und daher kleine Unsicherheiten in ihrer Bestimmung das Resultat nur wenig beeinflussen.

Affinitäts- und Dissoziationskonstanten. — L. J. Henderson[1] schlägt eine graphische Methode vor, um sich über die Gleichgewichte und Konzz. der H- und OH-Ionen, die in Lsgg. von schwachen Säuren oder Basen in Ggw. ihrer Salze bestehen, leicht und bequem zu orientieren. Man kann die Konz. der ungespaltenen Säure bzw. Base, mit Annäherung gleich der Gesamtkonz., die des freien Anions gleich der des Salzes, multipliziert mit dem Diss-grad γ, setzen. Nach dem Massenwirkungsgesetz wird dann $H^{\cdot} = \frac{k}{\gamma} \frac{HA}{NaA}$. Nun trägt man in einem Diagramm die Werte von $\frac{HA}{HA + NaH}$ als Ordinate, als Abszisse die für versch. Säuren gültigen Werte von $\frac{k}{\gamma}$ auf, und verbindet die Punkte gleicher $H^{\cdot}$-Ionenkonz. durch eine Kurve. Dann kann man direkt ablesen, welches Verhältnis $\frac{HA}{HA + NaH}$ man bei einer bestimmten Säure anwenden muß, um eine gewünschte H-Ionen-

1) J. Am. Chem. Soc. **30**. 954.

Digitized by Google

konz. zu erhalten. Folgende Tabelle zeigt diese Proz.-Zahlen für die H-Ionenkonz. 10^{-7} und versch. Säuren.

Säure	$\frac{HA}{HA+NaA}$	Säure	$\frac{HA}{HA+NaA}$
Phenol	99,9	Kohlensäure	25,0
Borsäure	98,5	Pikolinsäure	3,5
Schwefelwasserstoff .	64,5	Essigsäure	0,4

Derselbe Vf.[2] hat sich auch mit der Beziehung zwischen der Stärke einer Säure und ihrer Fähigkeit, die Neutralität zu erhalten, beschäftigt. Aus der Diss-gleichung einer schwachen Säure folgt, daß bei Anwesenheit des stark gespaltenen Salzes der Säure die H-Ionenkonz. dann gleich der des reinen Wassers ist, wenn die Diss-konst. $k = 10^{-7}$ und das Verhältnis von Säure zu Salz etwa gleich 1 ist. Es wurden zur Prüfung dieser Folgerung Lsgg. versch. schwacher Säuren so lange mit NaOH versetzt, bis der Indikator (Rosolsäure) eine durch Vergleichslsgg. festgesetzte Farbänderung erlitten hatte. Es ergab sich, daß bei den Säuren, deren Stärke den oben erwähnten Bedingungen genügte, die größte Menge Base hinzugefügt werden konnte, nämlich bei NaH_2PO_4, CO_2 und H_2S. Säuren mit stärkerer oder schwächerer Diss. zeigen die gleiche Farbenänderung schon bei Zusatz geringerer Basenmengen.

J. Ch. Philip[1] hat die Diss-konstt. der Triazoessigsäure und α-Triazopropionsäure durch Leitf-bestimmungen gemessen und sie bei 25° zu $K = 0{,}00090$ bis $0{,}00100$ und $K = 0{,}00086$ gefunden.

Die Diss-konstt. der Säuren der Cycloparaffine haben N. Zelinsky und N. Jzgaryschew[2] durch Messung der Leitf. bestimmt.

Substanz	K
Cyclohexankarbonsäure	0,00134
Methyl-1-cyclohexankarbonsäure-2 (trans) . .	0,00205
Methyl-1-cyclohexankarbonsäure-2 (cis) . . .	0,00164
Methyl-3-cyclohexankarbonsäure-1	0,00128
Methyl-4-cyclohexankarbonsäure-1	0.00111
Methyl-1-cyclohexankarbonsäure-1 (tertiär) .	0,00069
Cyclohexanessigsäure	0,00236
Methyl-1-cyclohexanessigsäure-3	0,00159
Cyclohexanpropionsäure	0,00134
Dimethyl-1-3-cyclohexankarbonsäure-5 (trans)	0,00109

1) Am. J. Physiol. **21**. 173.
2) Proc. Chem. Soc. **24**. 114; J. Chem. Soc. 93. 925.
3) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1379.

Digitized by Google

Substanz	K
Dimethyl-1-3-cyclohexankarbonsäure-5 (cis) .	0,00107
Dimethyl-1-3-cyclohexankarbonsäure-3 . . .	0,00063
Cyclopropionkarbonsäure	0,00150
Cyclobutankarbonsäure	0,00180
Cyclopentankarbonsäure	0,00124
Methyl-1-cyclopentankarbonsäure-3	0,00107
Äthyl-1-cyclopentankarbonsäure-2	0,00111
Cycloheptankarbonsäure	0,00122
Vinylessigsäure	0,00465

Mit Hilfe der Diazoessigesterverseifungsmethode hat Bror Holmberg[1] die Konst. der sauren Diss. mehrerer amphoteren Elektrolyte bestimmt.[2] Die Versuche wurden bei 25° ausgeführt.

Substanz	k_S
o-Aminobenzoesäure	$1{,}07 \cdot 10^{-5}$
p-Aminobenzoesäure	$1{,}15 \cdot 10^{-5}$
m-Aminobenzoesäure	$1{,}67 \cdot 10^{-5}$
d-Asparaginsäure	$13{,}5 \cdot 10^{-5}$
d-Glutaminsäure	$4{,}12 \cdot 10^{-5}$

Eine Unters. von T. Brailsford Robertson[3] über die Diss. von Lsgg. basischer Natrium- und Ammoniumkaseinate sei wenigstens erwähnt. Die Diss-konst. beträgt 0,0499 bzw. 0,0404.

Eine etwas kühne Methode zur Bestimmung des Diss-grades des Wassers hat E. Doumer[4] angewendet. Er elektrolysierte verd. Salzsäure zwischen Silber- oder Queksilberelektroden, welche das Cl vollständig fixieren. Dann vergleicht er die entw. Mengen H_2 und O_2, deren Verhältnis bei Ag-Elektroden konstant und unabhängig von Stromstärke und Säurekonz. ist und 1 : 3 beträgt. Daraus schließt Doumer, daß auf 1 HCl auch stets $1\,H_2O$ diss. ist, so daß $^2/_3$ des entw. H_2 aus dem Wasser, der Rest aus der Salzsäure stammt!

V. H. Veley[5] hat seine Affinitätsbestimmungen mit Hilfe von Methylorange[6] weiter fortgesetzt. Er untersuchte vor allem Stickstoffbasen: nämlich Toluidin, Hydroxylamin, Hydrazin, Guanidin, Semikarbazid, Äthylendiamin, Glycinäthylester, Leucin, Coffein, Theo-

1) Z. physik. Chem. **62**. 726.

2) Vgl. auch A. Ch. Cumming, Z. physik. Chem. **57**. 574 (1907); Jahrb. Elch. **14**. 286 (1907).

3) J. of Physic. Chem. **12**. 473.

4) C. r. **146**. 687.

5) Proc. Chem. Soc. **23**. 284; J. Chem. Soc. **93**. 652.

6) Jahrb. Elch. **14**. 289 (1907).

Digitized by Google

bromin. Die gefundenen Affinitätskonstt. stimmen mit den von andern Forschern gefundenen Werten genügend überein.

Zu einer zweiten Abhandlung[1], die sich mit demselben Problem beschäftigt, werden noch mehr cyclische Basen untersucht und im allgemeinen die Ergebnisse anderer Forscher bestätigt.

Zu der im vorhergehenden Jahre besprochenen Arbeit von B. v. Szyszkowski[2], die sich mit der Farbenänderung des Methylorange durch schwache Säuren und Neutralsalze beschäftigte und gegen die schon damals Einwände gemacht worden waren, äußert jetzt auch V. H. Veley[3] einige Bedenken. Es ist unnötig anzunehmen, daß die Salzlösungen das Diss-vermögen der H_2CO_3 und der CH_3COOH erhöhen. Es findet vielmehr infolge der Massenwirkung der H_2CO_3 auf das Kochsalz eine Bildung von HCl statt, die dann mit dem Methylorange reagiert. Durch einige rechnerische Überlegungen zeigt Vf., daß das Verhalten des Methylorange auf diese Weise genügend erklärt werden kann.

Wie H. Friedenthal[4] und E. Salm[5] gezeigt haben, lassen sich viele der in der Maßanalyse gebräuchlichen Indikatoren in hervorragendem Maße zur schnellen und sichern Bestimmung von H'- und OH'-Ionenkonzz. verwenden. E. Salm[6] hat auf diese Weise die Affinitätsgrößen einer größeren Anzahl von org. Säuren bestimmt. Als Vergleichsfll. dienten vier Salzsäurelsgg., die $1{,}10^{-1}$, $1{,}10^{-2}$, $1{,}10^{-3}$ und $1{,}10^{-4}$ norm. waren. Die Indikatoren und ihre Farbenumschläge ergeben sich aus folgender Tabelle.

Indikator	$1{,}10^{-1}$ norm. H'	$1{,}10^{-2}$ n H'	$1{,}10^{-3}$ n H'	$1{,}10^{-4}$ n H'
Benzopurpurin	violett	—	rotviolett	rosa
Bittermandelölgrün	grün	blau	—	—
Dimethylamidoazobenzol	himbeerrot	—	Fleischfarben	goldgelb
Gallein	gelb	—	gelb, Stich rot	orangerot
Kongorot	blau	—	—	violett
Mauvein	grünblau	blau	violett	—
Methylgrün	grün	blau	—	—
Methylorange	rosenrot	—	orangerot	orange
Methylviolett	grünblau	blau	violett	—
Tropäolin 00	himbeerrot	fleischrot	gelb	—

1) Proc. Chem. Soc. **24**. 238; J. Chem. Soc. **93**. 2122.
2) Jahrb. Elch. **14**. 368 (1907).
3) Z. physik. Chem. **61**. 464.
4) Z. f. Elektroch. **10**. 114 (1904).
5) Z. physik. Chem. **57**. 471 (1906); Jahrb. Elch. **13**. 299 (1906).
6) Ib. **63**. 83.

Digitized by Google

Die Farben der Vergleichslsgg. und der zu untersuchenden Lsgg. der org. Säuren wurden auf einfache Weise kolorimetrisch miteinander verglichen. Die Ergebnisse sind folgende, wo K die Affinitätskonst bedeutet.

Säure	K	Säure	K
Ameisen-	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	p-Chlorbenzoe-	$9{,}9 \cdot 10^{-5}$
Essig-	$1{,}85 \cdot 10^{-5}$	o-Brombenzoe-	$1{,}35 \cdot 10^{-3}$
Propion-	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	m- „	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$
Butter-	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$	o-Nitrobenzoe-	$7 \cdot 10^{-3}$
i-Butter-	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	m- „	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$
Valerian-	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$	p- „	$4 \cdot 10^{-4}$
Oxal-	$9 \cdot 10^{-2}$	o-Toluyl-	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$
Malon-	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	m- „	$5{,}9 \cdot 10^{-5}$
Bernstein-	$6{,}9 \cdot 10^{-5}$	p- „	$5{,}35 \cdot 10^{-5}$
Glutar-	$5{,}3 \cdot 10^{-5}$	Methylsalizyl-	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$
Adipin-	$4{,}2 \cdot 10^{-5}$	Anis-	$4{,}1 \cdot 10^{-5}$
Kork-	$2{,}8 \cdot 10^{-5}$	Cumin-	$3{,}35 \cdot 10^{-5}$
Azelain-	$2{,}6 \cdot 10^{-5}$	Dinitrobenzoe- (1 : 3 : 5)	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$
Sebacin-	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	Dioxybenzoe- (1 : 2 : 5)	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$
Äthylmalon-	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	„ (1 : 3 : 4)	$4{,}1 \cdot 10^{-5}$
i-Propylmalon-	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	o-Kresotin-	$1{,}15 \cdot 10^{-3}$
Benzylmalon-	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	p- „	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$
Dimethylmalon-	$7{,}6 \cdot 10^{-4}$	m- „	$6{,}5 \cdot 10^{-4}$
Methyläthylmalon-	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	Vanillin-	$4{,}2 \cdot 10^{-5}$
Diäthylmalon-	$8{,}5 \cdot 10^{-3}$	Veratrum-	$5{,}4 \cdot 10^{-5}$
Dipropylmalon-	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	Pyrogallolcarbon-	$6 \cdot 10^{-4}$
Wein-	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	Gallus-	$5{,}9 \cdot 10^{-5}$
Malein-	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	Opian-	$9{,}3 \cdot 10^{-4}$
Fumar-	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	o-Phtal-	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
Citrakon-	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$	m- „	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$
Mesakon-	$8 \cdot 10^{-4}$	Zimt-	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$
Itakon-	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	Hydrozimt-	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$
Benzoe-	$7{,}2 \cdot 10^{-5}$	China-	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$
o-Oxybenzoe-	$1 \cdot 10^{-3}$	Kampfer-	$2{,}6 \cdot 10^{-5}$
m- „	$9{,}2 \cdot 10^{-5}$	Apokampfer-	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$
p- „	$3{,}3 \cdot 10^{-5}$	Kampfocarbon-	$2 \cdot 10^{-4}$
o-Chlorbenzoe-	$1{,}35 \cdot 10^{-3}$	Kampfonon-	$3{,}9 \cdot 10^{-5}$
m- „	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	Kampforon-	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$

Diese Werte stimmen mit den nach andern Verfahren erhaltenen gut überein. Die ersten Glieder der ein- und zweibasischen Säuren der Fettreihe zeigen Abweichungen vom Verd-gesetz, welche aber nicht, wie früher mehrfach angenommen wurde, auf sekundäre Ursachen, wie z. B. chem. Veränderungen der Lsgg. durch die platinierten Elektroden, zurückgeführt werden können.

C. Dölter[1] hat seine Unterss. über die Leitf. und Diss. von Silikatschmelzen fortgesetzt.

1) Z. f. Elektroch. **14**. 552; W. Mon. **29**. 607.

Digitized by Google

Um die zweiten Ionisationskonstt. zweibasischer Säuren zu bestimmen, leitet H. N. McCoy[1] die Beziehung $\frac{Hx'^2}{H_2x \cdot x''} = \frac{k_1}{k_2}$ ab, wo $k_1 = \frac{H^{\cdot} \cdot Hx'}{H_2x}$ und $k_2 = \frac{H^{\cdot} \cdot x''}{Hx'}$ ist. Die Konzz. H_2x, Hx' und x'' können berechnet werden, wenn man die wäss. Lsgg. eines sauren Salzes der zweibasischen Säure mit einem Lsg-mittel schüttelt, das nur die ungespaltene Säure löst. Der Verteilungskoeff. derselben wird durch Versuche mit reiner Säure gefunden. Für Bernsteinsäure ergab sich auf diese Weise $\frac{k_1}{k_2}$ unabhängig von der Verd. zu 15,4, und da $k_1 = 0{,}0000665$ ist, so ist $k_2 = 0{,}0000043$

Eine zweite von McCoy vorgeschlagene Methode, die auf der Messung des Leitverm. sehr verd. Lsgg. der Säure und des neutralen Salzes bei bekannten Ionenbeww. beruht, ist schon von R. Wegscheider[2] vorgeschlagen und benutzt worden.

E. E. Chandler[3] hat die McCoyschen Methoden benutzt und erhält für $k_2 \cdot 10^6$ folgende Werte, und zwar unter I die durch Verteilungs-, unter II die durch Leitf-versuche.

Säure	I	II	Säure	I	II
Oxal-	41	49	Itacon-	2,2	2,8
Malon-	2,0	2,1	Malein-	0,20	0,26
Bernstein-	2,2	2,7	Pimelin-	4,4	—
Glutar-	3,4	2,9	Azelain-	3,3	2,4
Suberin-	3,7	1,9	Sebacin-	2,6	2,5
o-Phtal-	3,1	3,9	Fumar-	22	32
m- „	27	24	Monobrombernstein-	25	39
Kampfer-	14	—	Dibrombernstein-	1540	1600.

Auf eine Unters. von J. K. Wood[4] über amphotere Metallhydroxyde, die sich mit dem sauren und basischen Verhalten der Arsensäure und des Aluminiumhydroxyds beschäftigt, sei hier nur hingewiesen.

H. Lundén[5] hat die Methoden zur Bestimmung der Diss-konstt. der amphoteren Elektrolyte zusammengestellt und diskutiert. Er vergleicht dann die k_a- und k_b-Werte der bisher untersuchten 30 amphoteren Stoffe.

---

1) J. Am. Chem. Soc. **30**. 688.
2) Z. f. Elektroch. **14**. 740.
3) J. Am. Chem. Soc. **30**. 694.
4) Proc. Chem. Soc. **24**. 15; J. Chem. Soc. **93**. 411.
5) J. of Biol. Chem. **4**. 267.

Digitized by Google

Dielektrizitätskonstanten. — Im X. Teile seiner Unterss. über org. Lsg- und Ionisierungsmittel behandelt P. Walden[1] die lösende Kraft und die Dielektrizitätskonst. In folgender Tabelle sind die Lsll. des „Normalelektrolyten" Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$ in versch. Lsg-mitteln bei 25° enthalten. Es bedeutet c die Gramme Salz auf 100 ccm Lsg und μ die in Mol-prozz. ausgedrückte Lsl.

Lsg-mittel	c	μ	Lsg-mittel	c	μ
H_2O	36,33	3,318	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$.	0,249	0,0718
$CH_3 \cdot NO_2$ . .	5,375	1,163	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$.	0,1298	0,0594
$CH_3 \cdot CN$ . . .	2,966	0,6175	$C_5H \cdot OH_{11}$ . .	0,0708	0,0305
$C_6H_5 \cdot NO_2$ . .	0,504	0,2026	$(C_2H_4O)_3$ . . .	0,0364	0,189
$C_2H_5 \cdot CN$ . .	0,771	0,2136	$HCOOCH_3$ . .	0,0309	0,00751
C_2H_5OH . . .	0,874	0,2011	C_6H_5Br . . .	0,0090	0,00369
$C_6H_5 \cdot CN$ . .	0,452	0,1813			

Die chem. Natur der Lsg-mittel äußert sich in bezug auf die Lsl. des gewählten Salzes in augenscheinlicher Weise.

In Tabelle auf Seite 356 sind neben den Lsll. noch die DCC enthalten. Es zeigt sich, daß zwischen μ und ε ein Parallelismus besteht; denn die größten Lsll. treffen wir bei den Medien mit größter DC. Vergleichen wir statt der μ-Werte die Kubikwurzeln daraus mit den ε-Werten, so finden wir, daß die DCC ε_1, ε_2 der versch. Medien sich verhalten wie die Kubikwurzeln aus den betreffenden Lsll. μ_1, μ_2 des gegebenen Salzes.

Eine analoge Beziehung existiert auch für das Tetrapropylammoniumjodid $N(C_3H_7)_4J$, wo sich der Quotient $\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{\mu}}$ im Mittel zu 23 ergab.

Die vorstehende, empirisch ermittelte Beziehung erinnert an die theoretisch gewonnene Wechselbeziehung zwischen der Ionenkonz. eines binären Elektrolyten in zwei Lsg-mitteln nach Herst. des Verteilungsgleichgewichtes und den DCC ε der letzteren. Bekanntlich haben Malmström[2] und E. Baur[3] hierfür den Satz $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{\sqrt[3]{c_1}}{\sqrt[3]{c_2}}$ abgeleitet.

Den Beziehungen zwischen DC und chem. Konstitution will A. W. Stewart[4] nachgehen. Er beschäftigt sich vorläufig mit stereo-

1) Z. physik. Chem. **61**. 633.

2) Z. f. Elektroch. **11**. 797 (1905).

3) Ib. **11**. 936 (1905); **12**. 725 (1906); Jahrb. Elch. **12**. 345 (1905); **13**. 288 (1906).

4) Proc. Chem. Soc. **24**. 124; J. Chem. Soc. **93**. 1059.

Digitized by Google

Lsg-mittel	μ	bei der Wellenlänge λ	ε	$\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{\mu}}$	Mittel
H_2O	3,318	∞	77,95	51,9	50,5
H_2O		1200	73,92	49,2	
CH_3NO_2	1,163	1200	53,36	53,6	46,0
CH_3NO_2		84	40,4	38,4	
$CH_3 \cdot CN$	0,6175	84	36,4	42,8	42,8
$C_6H_5 \cdot NO_2$	0,2026	1200	32,2	54,8	54,8
$C_2H_5 \cdot CN$	0,2136	75	27,2	45,5	45,5
C_2H_5OH	0,2011	∞	27,4	46,8	45,5
C_2H_5OH		∞	25,8	44,1	
$C_6H_5 \cdot CN$	0,1813	75	26,0	45,9	45,9
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ . . .	0,0718	1200	21,85	52,6	51,2
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ . .		73	20,7	49,8	
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ . .	0,0594	∞	18,6	47,7	47,7
$C_5H_{11}OH$	0,0305	∞	14,98	48,0	48,0
$(CH_3CHO)_3$ . . .	0,0189	84	11,8	44,3	44,3
$HCOOCH_3$ . . .	0,00751	∞	9,9	50,6	48,1
$HCOOCH_3$ . . .		73	8,9	45,6	
C_6H_5Br	0,00369	∞	9,8	63,5	48,9
C_6H_5Br		75	5,3	34,5	
					Mittel 48

isomeren Verbb. und findet, daß die räumliche Anordnung der Atome ohne Einfluß auf die Größe der nach Drude bestimmten DC ist. So haben d- und r-Weinsäureäthylester bei 20° dieselbe DC = 4,50. Es wurden dann noch folgende Stoffe untersucht.

d-Limonen	2,36	d-Camphen	2,75
Dipenten	2,30	l-Camphen	2,75
d-Pinen	2,60 (?)	r-Camphen	2,75
l-Pinen	2,70	d-Cocain	3,05
r-Pinen	2,75	l-Cocain	3,10

Auf eine Beziehung zwischen dem Ionisierungsvermögen und der DC des Lsg-mittels weist H. N. McCoy[1] hin. Ist ein Stoff in zwei Lsgs-mitteln mit den DCC ε_1 und ε_2 aufgelöst, und entsprechen demselben Diss-grade die Verdd. v_1 und v_2, so ist $\varepsilon_1 \sqrt[3]{v_1} = \varepsilon_2 \sqrt[3]{v_2}$. Nun ist nach Kohlrausch $\Lambda = \Lambda_\infty - k\sqrt[3]{c}$, wenn c die Konz. ist. Wenn die c einfache Potenzen von 2 sind, so läßt sich aus dieser Gleichung bequem Λ_∞ finden. Ist z. B. $c_1 = 8c_2$, so ist $\Lambda_\infty = 2\Lambda_2 - \Lambda_1$. Die Gleichung von Kohlrausch läßt sich auch in der Form

1) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1074.

Digitized by Google

$K = (1-\alpha)\sqrt[3]{v}$ schreiben, wo $K = \frac{k}{\Lambda_\infty}$ und α der Diss-grad ist. Diese Gleichungen wendet McCoy auf eine größere Anzahl binärer Alkalisalze an und findet z. B. zwischen dem berechneten und gefundenen α-Werte recht gute Übereinstimmung,

Die DCC einiger Gase in ihrer Abhängigkeit vom Druck hat K. Tangl in Fortsetzung seiner früheren Arbeit[1] weiter untersucht.[2]

Druck	Wasserstoff	Stickstoff	Luft
20 Atm.	1,00500 ± 0,00005	1,01086 ± 0,00010	1,01080 ± 0,00011
40	1,00986 ± 0,00006	1,02185 ± 0,00010	1,02171 ± 0,00013
60	1,01460 ± 0,00008	1,03299 ± 0,00015	1,03281 ± 0,00013
80	1,01926 ± 0,00010	1,04406 ± 0,00016	1,04386 ± 0,00015
100	1,02378 ± 0,00010	1,05498 ± 0,00017	1,05494 ± 0,00016

Die Werte für H_2 und N_2 beziehen sich auf 20°, die für Luft auf 19°. Durch Extrapolation aus dem bei höherem Drucke gefundenen konstanten Werte von $\frac{D-1}{\sigma}$ oder $\frac{1}{\sigma}\frac{D-1}{D+2}$, wo σ die Dichte des Gases bei dem betreffenden Drucke ist, konnte der Wert der DC bei 1 Atm. und 0° abgeleitet werden, der mit dem Quadrate des Brechungsindex für unendlich lange Wellen übereinstimmt, wie folgende Tabelle zeigt.

	D	n_∞^2
H_2	1,000273	1,000273
N_2	1,000581	1,000580
Luft	1,000576	1,000577

Der Clausius-Mossottische Ausdruck $\frac{1}{\sigma}\frac{D-1}{D+2}$ ist konstant bis 100 Atmm. Die DC eines Gemisches von H_2 und N_2 setzt sich aus jenen der Bestandteile folgendermaßen zusammen: Die dielektrische Polarisation des Gemisches ist gleich der Summe der Polarisationen der Bestandteile: $D_g - 1 = (D_1 - 1) + (D_2 - 1)$.

Bei einer Unters. über den monomol. Succinaldehyd haben C. Harries und P. Hohenemser[3] die DC der glasigen Form zu 3,78 bei 19°, der flüssigen Form zu 28,5 bei 20° bestimmt.

Dielektrische Unterss. am Glimmer hat E. Mattenklodt[4] ausgeführt, um den Einfluß der Feldstärken auf die DC des Glimmers

1) Jahrb. Elch. **14**. 292 (1907).
2) Ann. Phys. (4) **26**. 59.
3) Berl. Ber. **41**. 255.
4) Ann. Phys. (4) **27**. 359.

Digitized by Google

festzustellen. Eine Änderung der DC erwies sich selbst bei Anwendung sehr hoher Feldstärken bis zu 600000 V/cm kleiner als der 10^5te Teil ihres Wertes. Demnach ist das dielektrische Verhalten des Glimmers nicht in Parallele zu stellen mit dem magnetischen des Eisens, und es ist auch als ausgeschlossen zu betrachten, daß er eine echte dielektrische Hysteresis zeigt, weil diese mit einer Konstanz der DC unvereinbar wäre. Die DC des Glimmers scheint von der Temp. nicht merklich abhängig zu sein und kann versch. Werte besitzen, die bei den untersuchten Glimmerplatten zwischen 7,1 und 7,7 lagen. Hieran sind vielleicht geringe Änderungen der Zus. schuld.

Mit den elektrischen Eigenschaften des Porzellans unter besonderer Berücksichtigung der Dielektrizitätsverluste hat sich H. F. Haworth[1] beschäftigt.

VIII. Chemische und elektrische Energie.

Allgemeines. — In einer rein theoretischen Unters. betrachtet E. Kohl die Entropiefunktion beim Umsatz von chemischer und elektrischer Energie.[2] Theoretische Betrachtungen des Vf. über dielektrische Schwingungen hatten in dem Ausdrucke für die kinetische Energie eines schwingenden Teilchens ein Glied ergeben, das auf einen Umsatz von chem. in elektrische Energie innerhalb des Teilchens hindeutete. Vf. behandelt nunmehr als weiteren Fall derartiger Umsetzungen die Auflösung eines Metalles in einem Elektrolyten, berechnet thermodynamisch die Entropiefunktion sowohl für den rein chem., aber reversibel gedachten, wie für den elektrisch reversiblen Ablauf jenes Prozesses, zeigt, daß die beiden so erhaltenen Ausdrücke vollkommen gleich gebaut sind und gelangt schließlich zu der bereits von Helmholtz abgeleiteten, bekannten Grundgleichung für die Umwandlung von chem. Energie in elektrische bei der Auflösung eines Metalles.

W. D. Bancroft gibt einen historisch-kritischen Überblick über das Problem der chemischen Affinität.[3] Die elch. Affinitätstheorien von Berzelius, Faraday, Helmholtz, Nernst, Abegg und Stieglitz werden eingehend dargestellt und diskutiert. Nach Ansicht des Vf. wird man erst dann darüber entscheiden können, in welchem

1) Proc. Roy. Soc. **81**. A. 221.
2) Ann. Phys. [4] **25**. 155.
3) J. Physic. Chem. **12**. 75.

Digitized by Google

Sinne die Theorien von Berzelius und Faraday erfolgreich fortzuentw. sind, wenn man die Frage beantwortet hat, ob in org. Verbb. wirklich eine Polarität der Komponenten besteht. Hier liegt der Unterschied zwischen der Theorie von Nernst[1], der auch unpolare Bindungen vorsieht, und derjenigen von Abegg[2], der an dem polaren Standpunkt festhält. Wenn man aber mit Abegg annimmt, daß ein Element bald pos., bald neg. auftreten kann, dann muß man auch die Bedingungen dafür festlegen, unter denen es Valenzen der einen oder der anderen Art annimmt. — Vf. skizziert u. a. Methoden, durch die er die Polarität der Komponenten in org. Verbb. erweisen will; entsprechende Versuche sind im Gange.

Thermodynamisches. — Brönsted setzt seine Studien zur chemischen Affinität in einer 3. Abhandlung[3] (Mischungsaffinität binärer Systeme. I. Theoretischer Teil) fort. Die Mischungs- und Entmischungserscheinungen werden ebenso wie früher[4] die Bildung und Spaltung chem. Verbb. auf thermodynamischem Wege zu den thermischen Konstt. des Vorganges in Beziehung gesetzt. Insbesondere werden Gleichungen hergeleitet für die Abhängigkeit der Mischungsaffinität und -wärme von der Konz. der Komponenten und der Temp. und die Methoden zur Bestimmung der Mischungsaffinität, die sich auf tensimetrische, elektrometrische, kryoskopische und thermische Messungen stützen, besprochen. Die Anwendung der entw. Theorie auf konkrete Beispiele behält sich Vf. für eine besondere Abhandlung vor.

Rich. Lorenz und M. G. Fox haben neue Bestimmungen der Änderung der freien Energie bei der Bildung einiger geschmolzener Schwermetallsalze[5] ausgeführt. Für die EMK einer reversibel arbeitenden Kette ist es bekanntlich gleichgültig, ob sie aus ihren Bestandteilen direkt aufgebaut wird, oder ob ihre Materialien durch Elektrolyse an den Elektroden aufgehäuft werden. Für Ketten mit Schmelzelektrolyten fehlte hierfür jedoch bisher noch der experimentelle Beleg. Die Vff. zeigen nun, daß die EMK der Kette

$$Pb \mid \underset{\text{geschm.}}{PbCl_2} \mid Cl_2$$

in der Tat identisch ist mit dem Maximalwert der bei der Schmelzelektrolyse von $PbCl_2$ beobachteten Polarisation. Beim Aufbau der

1) Z. f. Elektroch. **7**. 1005 (1901).
2) Z. anorg. Chem. **39**. 330 (1904).
3) Z. physik. Chem. **64**. 641; Affinitätsstudien III, Köbenhaven 1908.
4) Jahrb. Elch. **13**. 335 ff. (1906). 5) Z. physik. Chem. **63**. 109.

Digitized by Google

Kette mußten die Elektroden, wie bei den früheren Polarisationsmessungen [1], zur Beseitigung depolarisierender Einflüsse sorgfältig „eingekapselt“ werden. Als Chlorelektrode diente ein in den Schmelzelektrolyten tauchendes Kohlerohr, durch das Chlor eingeleitet wurde. — Die Messungsergebnisse lassen sich durch folgende Formel wiedergeben: $E_{PbCl_2} = 1{,}263 - 0{,}000679\,(t - 498)$ Volt, gültig von 498 bis 660°.

Nach dieser Formel ergibt sich für 600°

$$E^{600}_{PbCl_2} = 1{,}19 \text{ Volt},$$

während der früher beobachtete, maximale Polarisationswert bei der gleichen Temp. etwa 1,2 Volt betrug.

Ähnliche Messungen, bei denen das eutektische Gemisch von $PbCl_2$ und KCl (1 : 1) als Elektrolyt diente, ergaben:

$E_{PbCl_2 \cdot KCl} = 1{,}362 - 0{,}000653\,(t - 407)$ Volt, gültig von 407 bis 685°.

Das Element

$$Cd \mid \underset{\text{geschm.}}{CdCl_2} \mid Cl_2$$

ergab

$E_{CdCl_2} = 1{,}258 - 0{,}000750\,(t - 560)$ Volt, gültig von 560 bis 740°.

Ketten mit Bromelektroden:

$E_{PbBr_2} = 1{,}0945 - 0{,}000714\,(t - 367)$ Volt, gültig von 367 bis 640°.

$E_{CdBr_2} = 1{,}045 - 0{,}000742\,(t - 580)$ Volt, gültig von 580 bis 720°.

Die Schmelzpunkte der benutzten Elektrolyte waren:

$PbCl_2$	$PbCl_2 + KCl$	$PbBr_2$	$CdCl_2$	$CdBr_2$
498°	407°	367°	560°	580°.

Die Werte sind jedenfalls innerhalb $^1/_2$% genau.

In einer zweiten Abhandlung (Zur Thermodynamik von Ketten mit geschmolzenen Elektrolyten [2]) benutzten die Vff. die Ergebnisse der vorigen Arbeit, um die Wärmetönungen der in den gemessenen Ketten stromliefernden Prozesse nach der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung zu berechnen und mit thermochem. Angaben, soweit solche vorhanden, zu vergleichen. Da die Tempkoefff. der gemessenen EMKK in den untersuchten Intervallen konstant waren, müssen die Wärmetönungen sich als unabhängig von der Temp. ergeben. Die aus den EMK-Messungen berechneten Bildungswärmen gelten für Rk-verlauf bei konstantem Druck und werden daher mit Q_p bezeichnet.

Aus der Gleichung für E_{PbCl_2} ergibt sich die Wärmetönung der Rk. $Pb_{\text{gesch.}} + Cl_{2\text{ ges.}} \rightarrow PbCl_{2\text{ geschm.}}$

1) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. III, Halle a. S. 1906.
2) Z. physik. Chem. **63**. 121.

Digitized by Google

zu $Q_p = 82{,}4$ Cal. Thomsen fand bei 18° für festes Pb und $PbCl_2$ 83,2 Cal. Dies gibt in Verb. mit der Schmelzwärme des Bleis (1,2 Cal) und des Bleichlorids (5,8 Cal.) für die Schmelzrk. den thermochem. Wert $Q_t = 79{,}8$ Cal.,
der mit dem thermodynamisch berechneten hinreichend übereinstimmt.

Aus $E_{PbCl_2 \cdot KCl}$ folgt für die Bildung von $PbCl_2$ in der $PbCl_2 \cdot KCl$-Schmelze $Q_p = 83{,}2$ Cal. Die übrigen Berechnungen ergaben

	$PbBr_2$	$CdCl_2$	$CdBr_2$	
Q_p	71,5	86,8	77,3	Cal.
Q_t	69,2	—	—	„ .

Für $CdCl_2$ und $CdBr_2$ ist die thermochem. Berechnung nicht durchführbar, da die Schmelzwärmen der beiden Salze nicht bekannt sind. Man kann daher Q_t nur für die Bildung der festen Salze aus geschmolzenem Cd und gasförmigem Halogen berechnen. Theoretisch ist dann $Q_p - Q_t$ gleich den Schmelzwärmen der Salze. Man findet so

$$S_{CdCl_2} = 9{,}4 \text{ Cal.}$$
$$S_{CdBr_2} = 8{,}9 \text{ „ ,}$$

doch enthalten diese Zahlen natürlich die Ungenauigkeiten aller zu ihrer Berechnung benutzten Werte.

M. Dekay Thompson und M. W. Sage (Über die freie Energie des Nickelchlorids[1]) bestimmten die freie Energie der Nickelchloridbildung bei 20° durch EMK-messung der Kette

(1) Ni (elektrolyt.) | Ges. Lsg. von $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | Cl_2(Pt, Ir)

und aus den H_2O-Tensionen der Übergänge

(2) . . . $NiCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow NiCl_2 \cdot 2H_2O + 4H_2O$ (p_1)
(3) . . . $NiCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow NiCl_2 + 2H_2O$ (p_2).

Die EMK E von (1) gibt zunächst die freie Energie der Bildung von $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ aus Ni, Cl_2 und Wasser von der Tension $p_{Lsg.}$ der gesättigten Lsg. Ist p_{H_2O} die Tension des Wassers bei der Versuchstemp., so wird die freie Energie der Bildung von $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ aus Ni, Cl_2 und H_2O

$$A_1 = 2EF + 6RT \log \frac{p_{H_2O}}{p_{Lsg.}},$$

die freie Energie der Bildung des Dihydrats

$$A_2 = 2EF + 6RT \log \frac{p_{H_2O}}{p_{Lsg.}} - 4RT \log \frac{p_{H_2O}}{p_1},$$

endlich die freie Energie für die Bildung des anhydrischen Salzes

$$A_3 = 2EF + 6RT \log \frac{p_{H_2O}}{p_{Lsg.}} - 4RT \log \frac{p_{H_2O}}{p_1} - 2RT \log \frac{p_{H_2O}}{p_2}.$$

1) J. Am. Chem. Soc. **30**. 714.

Digitized by Google

Die Konz. der bei 20° gesättigten Lsg. des 6-Hydrates wurde zu 60,7 g anhydrisches Salz in 100 g Wasser gefunden, ihre Dichte d_{20}^{4} zu 1,474. Für E ergaben sich Werte zwischen 1,65 und 1,707 Volt, doch wurde der letztere Wert in einer großen Zahl von Messungen gefunden. Er dürfte dem aktivsten Nickel entsprechen, das bei der Elektrolyse einer heißen, neutralen Nickelsulfatlsg. zu erhalten ist. Nickelelektroden, die unter anderen Bedingungen niedergeschlagen waren, gaben sämtlich kleinere E-Werte. Die Zersetzungsspannung der gesättigten $NiCl_2 \cdot 6H_2O$-Lsg. wurde zu 1,60 bis 1,63 Volt gefunden.

Zur Berechnung der freien Bildungsenergie wurde der Wert $E = 1{,}707$ Volt benutzt. Die Dampfspannung der gesättigten Lsg. beträgt nach Messungen von Lescoeur 8,0 mm bei 20°, p_1 nach demselben Autor 4,6 mm. p_2 wurde vom Vf. tensimetrisch mit einem Ölmanometer einmal direkt bestimmt und zu 0,43 mm Hg gefunden; außerdem wurden Messungen der Anhydrisierungstension bei 110 und 100° vorgenommen und aus ihnen nach der van't Hoffschen Formel in guter Übereinstimmung mit der direkten Messung 0,46 und 0,47 mm für 20° extrapoliert. Mit den genannten Zahlenwerten findet man die freie Energie der Rk.

$$Ni + Cl_{2\,\text{ges. 1 Atm.}} = NiCl_2$$

zu

$$A_3 = 74400 \text{ cal. bei } 20°,$$

während die Änderung der Totalenergie, davon nur wenig versch.,

$$Q = 74500 \text{ cal.}$$

beträgt. Vf. berechnet noch die freie Energie für die Bildung des $NiCl_2$ aus festem Chlor, nimmt dabei aber irrtümlich die Differenz der freien Energien des gasförmigen Chlors von 1 Atm. und des festen Chlors nur zu RT an; zur richtigen Berechnung müßte man noch den Druck p des festen Chlors kennen und $RT \ln p$ addieren.

John Johnston berichtet über die Änderung der freien Energie bei der Bildung einiger Karbonate und Hydroxyde.[1] Den Berechnungen des Vf. liegen eigene Diss-druckmessungen an mehreren Hydroxyden sowie an Karbonaten des Lithiums und Natriums[2], ferner Messungen von Zavrieff für Calciumkarbonat, von Finkelstein für Bariumkarbonat und von Brill für Strontium- und Magnesiumkarbonat zugrunde. Bei den betrachteten Diss-rkk. ist wahrscheinlich die Änderung der Diss-wärmen mit der Temp. zu vernachlässigen. Setzt man dies voraus, so folgt aus dem 2. Haupt-

1) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1357.

2) Z. physik. Chem. **62**. 330; vgl. Jahrb. Elch. **15**. 122 (1908).

Digitized by Google

satz für die Änderung der freien Energie bei der Hydroxyd- bzw. Karbonatbildung aus 1 Mol Oxyd und 1 Mol Gas vom Druck 1

$$A = -RT\ln p = Q + JT,$$

wo p der Diss-druck bei der Temp. T, Q die Wärmetönung der Rk. und J die sog. thermodynamisch unbestimmte Konst. ist. Vf. benutzt die Messungen der Diss-drucke und die in der Literatur vorliegenden Q-Werte zur Berechnung von J. Die Werte von J, die für eine Rk. bei mehreren Tempp. berechnet werden, stimmen im allgemeinen gut untereinander überein. Als Beispiel seien die Berechnungen für $Ca(OH)_2$ angeführt.

$$Ca(OH)_2 \rightleftarrows CaO + H_2O.$$

$t°$ C.	$T°$	p in Atm.	J berechnet mit $Q=25870$
389	662	0,0229	— 31,65
428	701	0,0724	— 31,73
468	741	0,196	— 31,71
507	780	0,467	— 31,69
547	820	1,00	— 31,58
			Mittel — 31,67

$$A = -RT\ln p = 25870 - 31{,}67\ T,$$

somit $p_{25} = 9 \cdot 10^{-13}$ Atm.

Die übrigen Ergebnisse seien in den folgenden Tabellen kurz zusammengestellt.

Hydroxyde → Oxyde.

Metall	Q in cal.	J	A_{25} in cal.	p_{25} in Atm.	Diss-temp. ($p=1$)
Mg	15950	— 41,4	3600	$2{,}3 \cdot 10^{-3}$	160° (angen.)
Ca	25870	— 31,67	16430	$9{,}0 \cdot 10^{-13}$	547°
Li	24250	— 20,5	18100	$5{,}4 \cdot 10^{-14}$	924°
Sr	27950	— 27,7	19700	$3{,}6 \cdot 10^{-15}$	778°
Ba	32810[1]	— 26,5	25000	$4{,}8 \cdot 10^{-19}$	998°
	28350[2]	— 22,46	21720	$1{,}2 \cdot 10^{-16}$	

Karbonate → Oxyde.

Mg	28900	— 57,8(?)	11700	$2{,}6 \cdot 10^{-9}$	230° (?)
Ca	42900	— 36,6	41450	$4{,}0 \cdot 10^{-31}$	910°
Li	54230	— 41	42000	$1{,}6 \cdot 10^{-31}$	ca. 1160°
Sr	56500	— 39,6	44900	$1{,}2 \cdot 10^{-33}$	1155°
Ba	62800	— 38,3	51400	$2 \cdot 10^{-38}$	1350°
Na	76880	— 53,4	61000	$2 \cdot 10^{-45}$	ca. 1350°

1) Thomsen. 2) de Forcrand.

Digitized by Google

Wenn man also die Hydroxyde und Karbonate nach ihrer Stabilität bei 25° ordnet, so folgt die Reihe Mg, Ca, Li, Sr, Ba, Na. Diese Anordnung steht im Einklang mit dem bekannten Verhalten der Verbb. der genannten Elemente. — Vf. führt schließlich aus, daß die von Nernst auf Grund seines neuen Wärmetheorems hergeleitete Gleichung für heterogene Gleichgewichte bei den betrachteten Disss. mit der Erfahrung nicht in Einklang steht, und glaubt, ihr nur für spezielle Fälle Gültigkeit zusprechen zu dürfen.

Halla (Zur thermodynamischen Berechnung elektromotorischer Kräfte[1]) hat das Nernstsche Wärmetheorem für die beiden Rkk.

$$Pb + 2\,AgCl = PbCl_2 + 2\,Ag$$

und

$$2\,Hg + 2\,AgCl = Hg_2Cl_2 + 2\,Ag$$

geprüft. Beide Rkk. spielen sich ausschließlich zwischen festen Stoffen ab; ihre freie Energie ist durch EMK-Messungen an Elementen vom Typus

$$Ag \mid AgCl \text{ ges. } Hg_2Cl_2 \text{ ges. } \mid Hg$$

für versch. Tempp. bestimmt worden.

Für das Pb-Ag-Element werden nach Messungen von Brönsted[2] folgende EMKK berechnet:

t^0	0	16,7	30,5	49,3	58,3	67,0	89,0
E	0,4912	0,4891	0,4869	0,4840	0,4826	0,4809	0,4765 Volt.

Der Verlauf der freien Energie $A = E \cdot 23046$ cal. läßt sich durch die Temp-formel

$$A = 11904 - 0{,}010062\ T^2 + 0{,}00000855066\ T^3 \text{ cal.}$$

darstellen; demnach muß für die Wärmetönung Q der Rk. im Sinne des Nernstschen Theorems die Gleichung

$$Q = 11904 + 0{,}010062\ T^2 - 0{,}00001710132\ T^3$$

gelten. In der Tat folgt für Q_{18} aus dieser Gleichung 12332 cal., während Messungen von Thomsen 12005 cal. ergaben. Auch die Koefff. von T stehen mit den spez. Wärmen der Rk-teilnehmer, soweit dies bei der Genauigkeit der vorliegenden Messungen zu erwarten ist, in dem von der Theorie geforderten Zusammenhange.

Für das Element

$$Ag \mid AgCl \text{ ges. } Hg_2Cl_2 \text{ ges. } \mid Hg$$

fand Brönsted[3]

t^0	15,0	32,0	44,0	58,5	73,3	88,0
E	0,0439	0,0498	0,0540	0,0596	0,0652	0,0708 Volt.

1) Z. f. Elektroch. **14**. 411.

2) Z. physik. Chem. **56**. 645 (1906); Jahrb. Elch. **13**. 337 (1906).

3) Ib. **50**. 480 (1905).

Digitized by Google

Zur Darst. von A kann man in gutem Anschluß an die Messungen für E die Formel

$$A = -461 + 0{,}024274\ T^2 - 0{,}00002288\ T^3 \text{ cal.}$$

benutzen. Dann wird

$$Q = -461 - 0{,}024274\ T^2 + 0{,}00004576\ T^3 \text{ cal.},$$

also $Q_{17^0} = -1386$ cal., während aus Messungen von Thomsen — 1920 cal. folgt. Die Differenz der spez. Wärmen der Rk-teilnehmer berechnet sich aus den Koefff. der obigen Gleichungen für $t = 50^0$ zu 1,39, während man aus den direkten Messungen der Wärmekapazitäten 1,34 folgert. Das Nernstsche Theorem hat also auch in den beiden hier behandelten Fällen zu Folgerungen geführt, die mit den Tatsachen in gutem Einklang stehen.

Eine weitere Bestätigung des Nernstschen Theorems, und zwar ebenfalls für kondensierte Systeme, erbringt Schottky durch Studien zur Thermodynamik der kristallwasserhaltigen Salze.[1] Für die Entstehung eines Salzhydrates aus dem Anhydrid oder einem niedern Hydrat und Eis (die spez. Wärme des Wassers verläuft anomal!) müssen nach dem Nernstschen Theorem die Beziehungen gelten:

$$Q = Q_0 + \beta T^2$$
$$A = Q_0 - \beta T^2,$$

wenn man die höheren Glieder bei der Darst. des Verlaufs der spez. Wärmen vernachlässigt. Es ist somit

$$Q - A = \beta T^2 = T(C - C'),$$

wenn man Q und A auf die Bindung eines Moles H_2O bezieht und C' die Molarwärme des Kristallwassers, C diejenige des Eises bei der Temp. T bedeuten. Ist also $C' = C$, so ist $Q = A$, die Thomsensche Regel gilt genau; ist $C' < C$, so ist $Q > A$ und umgekehrt. Zur angenäherten Prüfung wurden unter Benutzung von Dampfdruckmessungen aus der Literatur die Werte von A für einige Fälle berechnet und mit den Hydratationswärmen Q verglichen. Die Differenzen $Q - A$ sind in der Mehrzahl der 22 betrachteten Fälle nur klein und liefern, mit T dividiert, für $C' - C$ Werte, die, soweit Messungen vorliegen, mit der Erfahrung annähernd übereinstimmen.

Zur genaueren Prüfung der beiden obigen Gleichungen wurden für vier Fälle, in denen Q und A sich nicht zu wenig unterscheiden, vom Vf. die nötigen Messungen ausgeführt, nämlich für die Hydratationen:

1. $CuSO_4 + H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot H_2O$
2. $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O \rightarrow K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$
3. $BaCl_2 + H_2O \rightarrow BaCl_2 \cdot H_2O$
4. $BaCl_2 \cdot H_2O + H_2O \rightarrow BaCl_2 \cdot 2H_2O.$

1) Z. physik. Chem. **64**. 415.

Digitized by Google

Die spez. Wärmen wurden in einem Kalorimeter nach dem Prinzip von Favre und Silbermann bestimmt, die Hydratationswärmen als Differenzen der Lsg-wärmen ermittelt, die Dampfdrucke in einem von Nernst vorgeschlagenen einfachen App. manometrisch gemessen. In allen vier Fällen fand die Theorie insofern eine qualitative Bestätigung, als das Vorzeichen von $Q - A$ mit dem von $C' - C$ übereinstimmte. Dagegen ergab sich ein genauer quantitativer Anschluß an die Formeln für A und Q nur in den Fällen 1 und 3, während in den beiden andern Fällen die Formeln nur angenäherte Gültigkeit zeigten (vgl. die folgende Tabelle).

Rk.	Thermodynamische Gleichung nach thermischen Messungen A (für 1 Mol H_2O)	Aus der Gleichung berechnet	Nach Dampfdruckmessungen
1	$4520 - 0{,}00408\ T^2$ cal.	$A_{18}^0 = 4010$ cal.	$A_{18}^0 = 3860$ cal.
2	$-130 + 0{,}0044\ T^2$ cal.	$A_{17}^0 = 249$ cal.	$A_{20}^0 = 610$ cal.
3	$2216 + 0{,}00244\ T^2$ cal.	$A_{41}^0 = 2457$ cal.	$A_{41}^0 = 2440$ cal.
4	$1610 - 0{,}00180\ T^2$ cal.	$A_{17}^0 = 1460$ cal.	$A_{15}^0 = 1030$ cal.

In einem Nachtrag unterzieht Vf. die Unterss. Johnstons[1] über die Diss-drucke von Hydroxyden und Karbonaten der Alkalien und Erdalkalien einer scharfen Kritik, der gegenüber Johnston jedoch seine Ergebnisse aufrecht erhält.[2]

Feste Ketten. — F. Haber berichtet zusammenfassend über feste Elektrolyte, ihre Zersetzung durch den Strom und ihr elektromotorisches Verhalten in galvanischen Ketten.[3] Der Inhalt einiger älterer, vom Vf. mit Tolloczko[4], Moser[5], Foster[6], Fleischmann[7] ausgeführter Unterss. wird kurz rekapituliert und anschließend über neue Arbeiten von Birstein[8] und Rieff und P. Vogt berichtet, die sich im wesentlichen auf elektrolytische und Polarisationserscheinungen an festen Elektrolyten beziehen. Im vorliegenden Zusammenhange ist vor allem über die Ergebnisse einer vom Vf. mit Beutner[9] ausgeführten Unters. zu berichten, welche die

1) Z. physik. Chem. **62**. 330; Jahrb. Elch. **15**. 122 (1908).
2) Ib. **65**. 737; J. Am. Chem. Soc. **30**. 1357.
3) Ann. Phys. (4) **26**. 927.
4) Z. anorg. Chem. **41**. 407 (1904).
5) Z. f. Elektroch. **11**. 593 (1905); Jahrb. Elch. **12**. 450 (1905).
6) Z. anorg. Chem. **51**. 289 (1906); Jahrb. Elch. **13**. 385 (1906).
7) Z. anorg. Chem. **51**. 245 (1906); Jahrb. Elch. **13**. 384 (1906).
8) Dissertation, Karlsruhe 1908.
9) Dissertation, Karlsruhe 1908.

Digitized by Google

Kräfte an der Berührungsstelle fester Elektrolyte, sowie fester Salze und ihrer gesättigten Lösungen zum Gegenstande hat.

Vf. führt zunächst den Nachweis, daß an der Grenzfläche eines festen Salzes und seiner gesättigten Lsg. ein Potentialsprung besteht. Zur Herleitung desselben wird nur der zweite Hauptsatz und die Nernstsche Theorie der EMK an Einzelelektroden benutzt. Ferner wird die Fähigkeit fester Salze, den Strom elektrolytisch zu leiten, vorausgesezt. Für die in der vorliegenden Unters. benutzten festen Salze wurde der experimentelle Nachweis des elektrolytischen Leitv. durch Versuche von E. Heller erbracht.

Die Kette

$$\mathrm{Ag} \;\underset{a}{|}\; \mathrm{AgCl\ (fest)} \;\underset{b}{|}\; \mathrm{AgCl\ ges.\ Lsg.} \;\underset{c}{|}\; \mathrm{Ag}$$

muß die EMK Null besitzen, da mit einem Stromdurchgang nur eine räumliche Verschiebung von festem AgCl verknüpft wäre. Der Potentialsprung an der Berührungsstelle a ist, wenn nicht gerade auf das AgCl ein veränderlicher Druck einwirkt, konstant:

$$E_a = \mathrm{const}_a;$$

ferner ist nach bekannten Prinzipien

$$E_c = -RT \ln [\mathrm{Ag}^{\cdot}] + \mathrm{const}_c,$$

somit in Rücksicht auf

$$E_a + E_b - E_c = 0$$

$$E_b = -RT \ln [\mathrm{Ag}^{\cdot}] + \mathrm{const}_c - \mathrm{const}_a$$

$$= -RT \ln [\mathrm{Ag}^{\cdot}] + \mathrm{const}_b.$$

Denkt man sich die Ag-Elektroden durch Cl_2-Elektroden ersetzt, so erhält man ähnlich

$$E_b = +RT \ln [\mathrm{Cl}^{\prime}] - \mathrm{const}_b.$$

Indem man also zwischen eine Metallelektrode und die gesättigte Lsg. eines Salzes dieses Metalles eine Schicht des Salzes in fester, elektrolytisch leitender Form bringt, spaltet man die Potentialdifferenz an der Grenze Metallsg. in zwei Teile, von denen der eine (isotherm konstante) an der Grenze des Metalles gegen den festen Elektrolyten, der andere (isotherm variable, z. B. durch Zusatz eines gleichionigen Salzes) an der Grenze des festen Elektrolyten gegen die gesättigte Lsg. seinen Sitz hat.

Mit Hilfe der obigen Formel für E_b läßt sich sofort herleiten, daß z. B. an Stelle des kleinen Fl-potentials an der Grenzschicht

$$\underbrace{1\,\mathrm{n\,AgNO_3,\ ges.\ AgCl}}_{\text{Lsg. 1}} \;|\; \underbrace{1\,\mathrm{n\,KCl,\ ges.\ AgCl}}_{\text{Lsg. 2}}$$

Digitized by Google

sofort die bedeutende Potentialdifferenz

$$E = RT \ln \frac{[Ag^{\cdot}]_2}{[Ag^{\cdot}]_1} = RT \ln \frac{[Cl']_1}{[Cl']_2}$$

treten muß, wenn man die beiden Lsgg. durch eine Schicht von AgCl trennt:

1 n $AgNO_3$, ges. AgCl | AgCl fest | 1 n KCl, ges. AgCl.

Der Effekt ist also derselbe, als wenn man die beiden Lsgg. durch eine Schicht Ag oder durch eine Cl_2-Elektrode getrennt hätte.

In Bestätigung der obigen Theorie zeigt die Kette

Ag | 0,01 n $AgNO_3$, ges. AgCl | AgCl fest | 0,5 KCl, ges. AgCl | Ag

die EMK 0,01 Volt, also nahezu Null. Die undurchlässige AgCl-Schicht wurde durch Einschmelzen von Chlorsilber in einem **V**-Rohr erhalten. Sobald aber die AgCl-Schicht nicht ganz frei von Rissen war, wurde der theoretisch zu erwartende Wert 0,44 Volt mit großer Annäherung beobachtet.

Bei andern Salzen bereitete die Herst. undurchlässiger Schichten sehr große Schwierigkeiten. Bei der Verwendung von Kalomel und Kalkhydrat gelangte man schließlich zum Ziel, indem man aus diesen Stoffen unter hohem Druck Pastillen preßte, die Pastillen mit einem Gemisch von Vaselin und Paraffin tränkte und sie dann mit Paraffin in Glasrohre einkittete.

Folgende Messungen, welche die Theorie ebenfalls bestätigten, wurden ausgeführt.

Die EMK der Kombination			I Hg 0,1 n KCl, ges. HgCl HgCl fest II Hg | 1 n $HgNO_3$, ges. HgCl 0,1 n KCl, ges. HgCl Hg III
I — II	war	+ 0,001 Volt (~ 0)	
I — III	„	+ 0,370 „	
II — III	„	+ 0,370 „	

Ferner ergab die Anordnung

0,1 n NE | 0,1 $CaCl_2$, ges. $Ca(OH)_2$ | $Ca(OH)_2$ fest | 0,1 n KOH, ges. $Ca(OH)_2$ | 0,1 n $CaCl_2$ | 0,1 n NE

die EMK 0,054 Volt, in befriedigender Übereinstimmung mit dem aus den Konzz. der Kalkionen rechts und links von der Kalkpastille theoretisch berechenbaren Betrage.

Den Übergang zur EMK an der Grenzschicht zweier fester Elektrolyte vermittelt folgende Überlegung. Man denke sich die Kombination

AgCl fest $\underset{b}{|}$ Lsg. ges. an AgCl und Ag_2SO_4 $\underset{b'}{|}$ Ag_2SO_4 fest.

Digitized by Google

Nach obigem ist

$$E_b = -RT\ln[Ag^{\cdot}] + \text{const}_b$$
$$E_{b'} = -RT\ln[Ag^{\cdot}] + \text{const}_{b'}, \text{ somit}$$
$$E_b - E_{b'} = \text{const}_b - \text{const}_{b'}.$$

Bringt man nun die beiden festen Salzstücke in Berührung (*ff*), so kann offenbar hierdurch das thermodynamische Gleichgewicht nicht gestört werden, und es ist

$$E_{ff} = E_b - E_{b'}.$$

Diese Folgerung kann man an der Kette

$$Ag \underset{a}{|} AgCl \text{ fest} \underset{ff}{|} Ag_2SO_4 \text{ fest} \underset{c}{|} Ag$$

prüfen. Ihre EMK muß Null sein, da Stromdurchgang die Menge von AgCl und Ag_2SO_4 nicht verändern würde. Somit ist

$$E_{ff} = E_a - E_c.$$

Anderseits lehrt aber eine einfache Betrachtung der Kette

$$Ag \left| \begin{matrix} AgCl & \text{ges.} \\ Ag_2SO_4 & \text{ges.} \end{matrix} \right|_{-b} AgCl \text{ fest} \Big|_{-a} Ag \Big|_{-c} Ag_2SO_4 \text{ fest} \Big|_{-b'} \left| \begin{matrix} AgCl & \text{ges.} \\ Ag_2SO_4 & \text{ges.} \end{matrix} \right| Ag,$$

daß $$E_b - E_{b'} = E_a - E_c,$$

somit ist $$E_{ff} = E_b - E_{b'},$$

was zu beweisen war.

Die letztere Überlegung zeigt also, daß an der Berührungsstelle zweier fester, elektrolytisch leitender Salze desselben Metalles eine EMK sitzt, die der Differenz der Kräfte gleich ist, die das feste Metall gegen diese beiden Salze aufweist, oder, chem. gesprochen: man kann die Kraft an der Grenze zweier fester Salze mit gleichem Metall auf den Bindungsunterschied des Metalles an dem einen oder andern Säurerest (Unterschied der Affinität) zurückführen. Das gleiche gilt natürlich mutatis mutandis für den Säurerest an der Berührungsstelle zweier Salze mit gleichem Anion.

Diese Betrachtungen erfahren gewisse Modifikationen, wenn die Salze miteinander feste Mischkristalle oder Doppelsalze bilden. Es treten dann noch Kräfte osmotischer Natur hinzu, die jedoch bei den in der vorliegenden Unters. behandelten Ketten höchstens die Bedeutung sekundärer Störungen erlangen konnten.

Nachdem die Natur des an der Berührungsstelle zweier fester Elektrolyte auftretenden Potentialsprunges die obige Deutung erfahren hat, erkennt man die Möglichkeit, Ketten aus festen Stoffen aufzubauen, in denen sich die freie Energie chem. Rkk. ohne Mitwirkung an den Elektroden sitzender Kräfte betätigt. So vollzieht sich in der Kette

Digitized by Google

Ag | AgCl fest | NaCl fest | Na_2SO_4 fest | Ag_2SO_4 fest | AgCl fest | Ag nur die Umsetzung

$$AgCl + {}^1/_2\,Na_2SO_4 \rightleftarrows {}^1/_2\,Ag_2SO_4 + NaCl.$$

Da die Rk. nur zwischen festen Stoffen abläuft und für Rkk. im kondensierten System die Thomsensche Regel wenigstens angenäherte Gültigkeit besitzt, kann man die EMK der Kette aus der Umsetzungswärme berechnen und allgemein aus den Wärmetönungen bereits vorhersagen, welche Kombinationen von Salzen zum Aufbau einer Kette von hoher EMK besonders geeignet sind.

Die Umsetzung

$$2\,LiCl + CdSO_4 \rightarrow Li_2SO_4 + CdCl_2$$

ist, wie man aus Thomsenschen Messungen berechnen kann, mit einer Wärmetönung von 17000 cal. verbunden, was einer EMK von 0,37 Volt entsprechen würde. Beobachtungen an der Kette

Cd | $CdCl_2$ fest | LiCl fest | Li_2SO_4 fest | $CdSO_4$ fest | Cd,

in der der obige Vorgang elektrochem. realisiert ist, ergaben bei

125°	0,42 Volt
235°	0,41 „ .

Für $Ag_2SO_4 + 2\,NaCl \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,AgCl$

beträgt die Wärmetönung 25000 cal., was einer EMK von 0,54 Volt entsprechen würde. In der Tat ergab die Kette

+ Ag | AgCl fest | Ag_2SO_4 fest | Na_2SO_4 fest | NaCl fest | AgCl fest | Ag −

bei 250°	0,52 Volt
„ 300°	0,525 „ .

Weglassung der AgCl-Schicht zwischen der pos. Ag-Elektrode und Ag_2SO_4 ändert an der Natur des stromliefernden Vorganges und somit auch an der EMK der Kette nichts, wie auch experimentell festgestellt wurde. Überhaupt kann man ganz allgemein an beliebiger Stelle einen Elektrolyten einschieben, der mit den beiden Nachbarelektrolyten ein und dasselbe Ion gemein hat, ohne an der EMK der Kette etwas zu ändern (Zwischenelektrolytregel), vorausgesetzt, daß nicht Doppelsalz- oder Mischkristallbildung störende Nebenerscheinungen bewirken. Anderseits ist natürlich die Reihenfolge der Elektrolyte von Bedeutung dafür, welche Elektrolyte die Rolle der Zwischenelektrolyte spielen. So vollzieht sich in

Pb | $PbCl_2$ | KCl | $SrCl_2$ | SrF_2 | KF | PbF_2 | Pb

die Rk. $SrCl_2 + PbF_2 \rightleftarrows SrF_2 + PbCl_2$,

dagegen in

Pb | $PbCl_2$ | $SrCl_2$ | KCl | KF | SrF_2 | PbF_2 | Pb

die Rk. $2\,KCl + PbF_2 \rightleftarrows 2\,KF + PbCl_2$.

Digitized by Google

Von diesen beiden Vorgängen verläuft aber der erste von links nach rechts, der zweite von rechts nach links mit pos. Wärmetönung, und in der Tat zeigten die beiden Ketten, die sich nur durch die Reihenfolge der Elektrolyte zwischen den identischen Enden unterschieden, versch. Vorzeichen der EMK.

Überhaupt ist es eine Eigentümlichkeit der Ketten mit festen Elektrolyten, daß man in ihnen ohne Änderung der Elektroden, lediglich durch andere Anordnung und Zahl der Salzschichten, die sich zwischen ihnen befinden, die Kraft zu Null machen oder ins beliebige steigern kann, während dies bei Ketten, die die Berührungsstellen der Elektroden mit den Elektrolyten zum Sitz der Kräfte haben, niemals möglich ist. So gab z. B. die Anordnung

$$Ag \mid AgCl \mid NaCl \mid AgCl \mid Ag_2SO_4 \mid Na_2SO_4 \mid Ag_2SO_4 \mid Ag$$

zwischen 220 und 342° nur eine EMK von weniger als 0,01 Volt. Dagegen zeigte

$$+Ag \mid Ag_2SO_4 \mid Na_2SO_4 \mid NaCl \mid AgCl \mid Ag_2SO_4 \mid Na_2SO_4 \mid NaCl \mid AgCl \mid Ag-$$

bei 310° die EMK 1,07 Volt.

M. Katayama berichtet über Amalgamkonzentrationsketten, chemische Ketten und Daniellketten mit festen Elektrolyten.[1] Die Unters. bildet eine Ergänzung der Messungen von Lorenz und seinen Mitarbeitern an Ketten mit schmelzflüssigen Elektrolyten. Diese Messungen wurden nun bis weit unter den Schmelzpunkt der Elektrolyte ausgedehnt. Dabei ergaben sich naturgemäß sehr hohe innere Widd. der Elemente, was gewisse Besonderheiten bei der Messung der EMKK bedingte, insbesondere die Verwendung eines Quadrantelektrometers als Nullinstrument bei der Kompensationsmethode notwendig machte.

Die Amalgamkonzentrationsketten waren vom Typus

$$\underset{\text{Konz. 1}}{\text{Pb-Amalgam}} \mid \underset{\text{fest}}{PbBr_2} \mid \underset{\text{Konz. 2.}}{\text{Pb-Amalgam}}$$

Die Versuche erstreckten sich auf das Temp-intervall —10° bis 155°. Die beobachteten EMK-Werte stimmten mit den nach der Nernstschen Formel berechneten vorzüglich überein. Damit wurde zum ersten Male die Gültigkeit der Formel von Nernst für Konz-ketten in Anwendung auf feste Elektrolyte gezeigt und somit erwiesen, daß feste Salze imstande sind, an umkehrbaren Elektrodenvorgängen teilzunehmen.

---

1) Z. physik. Chem. **61**. 566.

Digitized by Google

Bei der Messung der chemischen Ketten ergaben sich anfangs große Schwierigkeiten, da es beispielsweise bei der Kette

$$Pb \mid PbBr_2 \text{ fest} \mid Brom$$

sehr schwer ist, die Diffusion des Broms zum Blei durch feine Risse des Elektrolyten auszuschließen. Erst nachdem dies mit Hilfe einer geeigneten Versuchsanordnung gelungen und in der Bogenlampenkohle ein passendes Material für Chlor- und Bromelektroden gefunden war, wurden brauchbare Messungsergebnisse erhalten. Die Resultate wurden für die einzelnen Zellen durch lineare Tempformeln wiedergegeben:

1. $Ag \mid AgCl$ fest $\mid Cl_2$ 1 Atm.
$E = 1{,}130 + 0{,}0006\ (20 - t)$ Volt, $t = 15$ bis $159°$,

2. $Pb \mid PbCl_2$ fest $\mid Cl_2$ 1 Atm.
$E = 1{,}581 + 0{,}00065\ (60 - t)$ Volt, $t = 60$ bis $155°$,

3. $Pb \mid PbBr_2$ fest $\mid Br_2$ 1 Atm.
$E = 1{,}338 + 0{,}00065\ (60 - t)$ Volt, $t = 60$ bis $162°$.

Unterhalb des Siedepunktes des Broms, von etwa 60° an, war die Kette nicht mehr genau meßbar.

Die untersuchten Ketten vom Daniellypus waren

4. $Pb \mid PbCl_2 \mid AgCl \mid Ag$
$E = 0{,}480 + 0{,}0001\ (60 - t)$ Volt, $t = 23$ bis $151°$,

5. $Pb \mid PbBr_2 \mid AgBr \mid Ag$
$E = 0{,}342 + 0{,}00025\ (20 - t)$ Volt, $t = 20$ bis $145°$,

6. $Ag \mid AgCl \mid AgBr \mid Ag$
$E \sim 0$ zwischen 15 und 157°.

Diese Ergebnisse werden von R. Lorenz und Katayama in einer weiteren Abhandlung (Zur Thermodynamik von Ketten mit festen Stoffen[1]) zum Ausgangspunkt thermodynamischer Berechnungen gemacht. Die Formel von Gibbs-Helmholtz, die im allgemeinen für Vorgänge bei konstantem Vol. angewandt wird, besitzt auch für Vorgänge bei konstantem Druck Gültigkeit, vorausgesetzt, daß man für Q die Wärmetönung der Rk. bei konstantem Druck, Q_p, einsetzt. Es gilt also für die obigen Ketten mit festen Elektrolyten

$$E = \frac{Q_p}{n \cdot F} + T\frac{dE}{dT}.$$

Aus den gefundenen Werten von E und $\frac{dE}{dT}$ wurden die Wärmetönungen der stromliefernden Rkk. in den untersuchten Ketten be-

1) Z. physik. Chem. **62**. 119.

Digitized by Google

rechnet und mit den kalorimetrisch gemessenen Wärmetönungen verglichen:

Kette 1. $E = 1{,}306 - 0{,}0006\ T$ Volt.

Bildungswärme des AgCl:

Berechnet: $Q_p = 30{,}1$ Cal.; kalorimetrisch gefunden { 29,0 Cal. / 29,4 „

Kette 2. $E = 1{,}797 - 0{,}00065\ T$ Volt.

Bildungswärme des $PbCl_2$:

Berechnet: $Q_p = 82{,}6$ Cal.; gefunden: { 82,8 Cal. / 83,9 „

Kette 3. $E = 1{,}554 - 0{,}00065\ T$ Volt.

Bildungswärme des $PbBr_2$:

Berechnet: $Q_p = 71{,}6$ Cal.; gefunden: 71,85 Cal.

Kette 4. $E = 0{,}513 - 0{,}0001\ T$ Volt.

Umsetzungswärme für

$$AgCl + {}^1/_2\,Pb \rightarrow {}^1/_2\,PbCl_2 + Ag.$$

Berechnet: 11,8 Cal.; gefunden: { 12,0 Cal. / 13,0 „

Kette 5. $E = 0{,}415 - 0{,}00025\ T$ Volt.

Umsetzungswärme für

$$AgBr + {}^1/_2\,Pb \rightarrow {}^1/_2\,PbBr_2 + Ag.$$

Berechnet: 9,6 Cal.; gefunden: { 9,5 Cal. / 8,8 „

In allen Fällen haben sich also die Forderungen der Thermodynamik gut bestätigt.

Elektrokapillarität. — Die Frage nach der Lage des „absoluten Nullpotentials“ und der theoretischen Bedeutung der sog. Nullsgg. ist im Berichtsjahre wiederum lebhaft diskutiert worden, doch ist eine völlige Klärung der Angelegenheit noch immer nicht erfolgt.

Eine eingehende kritische und experimentelle Studie widmen S. W. J. Smith und H. Moss der Bestimmung von Kontaktpotentialdifferenzen durch Nullösungen.[1] Palmaer hat nach seiner bekannten Methode mit der Tropfelektrode einige Nullsgg. ermittelt, d. h. Lsgg., die gegenüber Quecksilber keinen Potentialsprung besitzen sollen. Gegen Hg in allen diesen Lsgg. als Vergleichselektrode gemessen, zeigte Hg in 0,1 n KCl praktisch ein und dasselbe Potential, das man als absolutes Potential von Hg in 0,1 n KCl angenommen hat. Nun muß nach Versuchen von Paschen das

1) Phil. Mag. [6] **15**. 478.

Digitized by Google

Potential von Hg in einem Elektrolyten, wenn seine Oberflächenspannung ein Maximum ist, gleich sein dem Potential einer Tropfelektrode in demselben Elektrolyten, gleichgültig, ob jenes Potential Null ist oder nicht; dabei ist nur vorausgesetzt, daß die Lsg., durch die das Quecksilber tropft, auf dieses nicht chem. einwirkt. „Null-Lsgg." im Palmaerschen Sinne kann man also auffinden, wenn man Lsgg. ermittelt, deren Oberflächenspannungsmaximum auf der Polarisations-Oberflächenspannungskurve bei der Polarisation Null liegt. Vff. fanden durch kapillar-elektrische Versuche mit KCN-Lsgg., daß eine ca. 0,25 n KCN-Lsg. eine „Null-Lsg." ist; das Maximum der Oberflächenspannungskurve fällt in die Ordinatenachse; eine Tropfelektrode in dieser Lsg. zeigt gegen eine ruhende Hg-Elektrode das Potential Null, die Paschensche Beziehung erweist sich also als gültig. Das Oberflächenspannungsmaximum einer gleich konz. KCl-Lsg. wird erreicht, wenn die Elektrode um 0,691 Volt polarisiert ist; fast genau denselben EMK-Wert zeigt auch die Kette

— Hg | 0,25 n KCN | 0,25 n KCl | Hg + $E = 0{,}690$ Volt.

Danach müßte man im Sinne von Palmaer das absolute Potential von Hg | 0,25 KCl zu + 0,69 Volt annehmen, also um 0,12 Volt positiver, als nach den Messungen von Palmaer.

Die Maxima der Oberflächenspannungskurve sind jedoch bei KCN-Lsgg. niedriger als bei KCl-Lsgg. Man kann nun die Maxima der Oberflächenspannungskurve parallel der Polarisationsachse, also ohne Depression, verschieben, wenn man den KCl-Lsgg. gewisse kleine Zusätze macht. So wird eine 0,1 n KCl-Lsg. mit 0,001 n Na_2S, die ihr Maximum erst bei — 0,123 Volt erreicht, zur „Nullösung", wenn sie 0,0023 n Essigsäure enthält. Das Potential von Hg | 0,1 n KCl gegen eine solche Nullsg. ist etwa 0,56 Volt, ein Resultat, das mit demjenigen Palmaers ungefähr übereinstimmt. Lsgg. mit mehr oder weniger Essigsäure zeigen das Maximum der Hg-Oberflächenspannung erst bei Polarisation im einen oder andern Sinne, in allen Fällen aber wurde dieselbe maximale Oberflächenspannung beobachtet. Dementsprechend geben Tropfelektroden in diesen versch. Lsgg. gegen Hg | 0,1 n KCl sämtlich das gleiche Potential von 0,56 Volt.

Eine Jodkalium-Nullsg. wurde für die Zus. 0,001 n Na_2S + 0,099 n KJ ermittelt. Hg | 0,1 n KCl zeigt gegen diese Nullsg. gemessen das Potential 0,79 Volt.

Eine KOH-Nullsg. wurde durch Zusatz von etwas Na_2S und Essigsäure zu 0,1 n KOH erhalten. Gegen diese Lsg. gemessen, hatte Hg | 0,1 n KCl das Potential 0,525 Volt (Fl-Potential eliminiert!).

Digitized by Google

Es ergeben sich also für das absolute Potential von Hg | 0,1 n KCl ganz versch. Werte, je nachdem, auf welche Nullsg. man die Messung bezieht. Die Vff. kommen daher zu dem Schluß, daß man das Potential von Tropfelektroden nicht allgemein zu Null annehmen kann. Dagegen hat sich die erwähnte Gesetzmäßigkeit von Paschen in allen Fällen bestätigt. Die Vff. meinen, daß die Nullsgg. dem absoluten Nullpunkt um so näher kommen, je weniger das Oberflächenspannungsmaximum in der Lsg. herabgedrückt ist. Da in den KOH-Lsgg. das Maximum am höchsten lag, halten sie das wahre absolute Potential von Hg in 0,1 n KCl für höchstens gleich 0,53 Volt.

Gouy (Über die Theorie der Elektrokapillarität[1]) rekapituliert im Anschluß an frühere Unterss.[2] seine Anschauung, nach der die Elektrokapillarerscheinungen auch durch nichtelektrische Anziehungskräfte zwischen der Elektrode und den Ionen der Lsg. beeinflußt werden. Solche Anziehungskräfte bestehen aber auch für die undiss. Moleküle des gelösten Stoffes. Daß dies der Fall sein muß, erkennt man daraus, daß auch der Zusatz einer kleinen Menge eines indifferenten org. Stoffes die Elektrokapillarkurve beeinflußt. Um die Wirkung solcher an der Oberfläche des Metalles angehäufter Neutralmolekeln erklären zu können, nimmt Vf. an, daß diese Molekeln innerlich elektrisch polar sind und unter dem Einflusse des elektrischen Feldes entweder ihre pos. oder neg. Seite dem Metall zukehren, also wie eine elektrische Doppelschicht wirken.

Da das Kapillarelektrometer nur gestattet, die Verhältnisse von Oberflächenspannungen zu ermitteln, hat Gouy zur Ergänzung seiner früheren Unterss. nunmehr einige kapillarelektrische Messungen nach der Methode der flachen Tropfen[3] angestellt, die Absolutwerte der Oberflächenspannung liefert. Die Methode beruht auf der Messung der Höhe und des Radius eines kreisförmigen, zum Maximum der Oberflächenspannung polarisierten Tropfens. Über einige experimentelle Verbesserungen, die Vf. angewandt hat, vgl. im Original. Die Tabelle auf Seite 376 enthält in der zweiten Spalte die so für Quecksilber in einigen Elektrolytlsgg. bei 18° bestimmten Oberflächenspannungen.

In der dritten Spalte sind die Verhältnisse k der maximalen Oberflächenspannungen von Hg in reinem Wasser und den genannten Lsgg. beigefügt, wie sie sich nach früheren kapillarelektrometrischen Messungen des Vf.[4] ergeben hatten. Aus α und k wurde dann der

1) C. r. **146**. 612.
2) Ib. 1900; Ann. chim. phys. 1901, 1903, 1906; vgl. Jahrb. Elch. **13**. 346ff.
3) C. r. **146**. 1374. 4) Ann. chim. phys., Juni 1903.

Digitized by Google

Lösung	α in mg/mm	k	$\frac{\alpha}{k} = \alpha_{H_2O}$
H_2SO_4 0,5 mol.	43,48	0.9991	43.52
H_2SO_4 0,167 „	43,30	0,9953	43,50
Na_2SO_4 0,5 „	43,56	1,0017	43,49
HCl . . 1 „	43,15	0,991	43,54
KBr . . 1 „	42,62	0,979	43,54
KJ . . . 1 „	40,86	0,940	43,46
			Mittel 43,51

Absolutwert der maximalen Oberflächenspannung von Hg in reinem Wasser berechnet. Die gefundenen Zahlen schwanken nur wenig um ihren Mittelwert 43,51. — Die angegebenen Werte beziehen sich nur auf ganz frische Oberflächen. Bei manchen Lsgg., namentlich aber bei reinem Wasser, bleibt die Oberflächenspannung bei konstant gehaltenem Potential nur kurze Zeit konstant und sinkt dann rasch.

H. Pellat[1] (Über die Nernstsche Theorie der Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt) hat Versuche mit tropfendem Quecksilber in versch. konz. Lsgg. von Merkurichlorid und mit Zinkamalgam in Zinksulfatlsgg. angestellt und beobachtet, daß in konzentrierteren Lsgg. das ruhende Metall ein niedrigeres, in verdünnteren ein höheres Potential annimmt als eine Tropfelektrode. Nach Ansicht des Vf. soll der Nernstschen Theorie zufolge das umgekehrte Verhalten zu erwarten sein. Vf. sucht den Widerspruch darauf zurückzuführen, daß die Nernstsche Theorie des Lsgdruckes der Verschiedenheit der Anziehungen, die ein Ion an der Grenzfläche Elektrode | Elektrolyt erfährt, keine Rechnung trägt.

Mit der gleichen Frage beschäftigt sich auch N. A. Hesehus[2] vom Standpunkte seiner im Jahre 1902 aufgestellten Theorie der Kontaktelektrizität aus.

Jean Billiter (Studien über die elektrische Doppelschicht[3]) sucht durch neue Versuche und Überlegungen die Richtigkeit des von ihm[4] gefundenen absoluten Nullpunktes (+ 0,4 Volt gegen die H_2-Elektrode) darzutun. Wäre das Potential der Tropfelektrode bzw. das des Quecksilbers beim Maximum der Oberflächenspannung (— 0,3 Volt) wirklich das Nullpotential, wie man dies nach

1) J. de phys. **7**. 195.

2) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 209 und J. de phys. **7**. 530.

3) Z. f. Elektroch. **14**. 624.

4) Drudes Ann. **11**. 902; Z. f. Elektroch. **8**. 638 (1902); Z. physik. Chem. **45**. 327; **48**. 513, 542.

Digitized by Google

der Theorie der Doppelschicht erwartet, dann müßte das Quecksilber bei einer Dehnung seiner Oberfläche sich unter — 0,3 Volt neg., bei höheren Potentialen aber pos. gegenüber einer ungedehnten Fläche aufladen. In der Tat erfährt das Vorzeichen der Ströme, die bei einer Dehnung auftreten, nach Pellat[1] bei — 0,3 Volt eine Umkehr, aber die Aufladungen haben, wie Vf. auch durch eigene Versuche

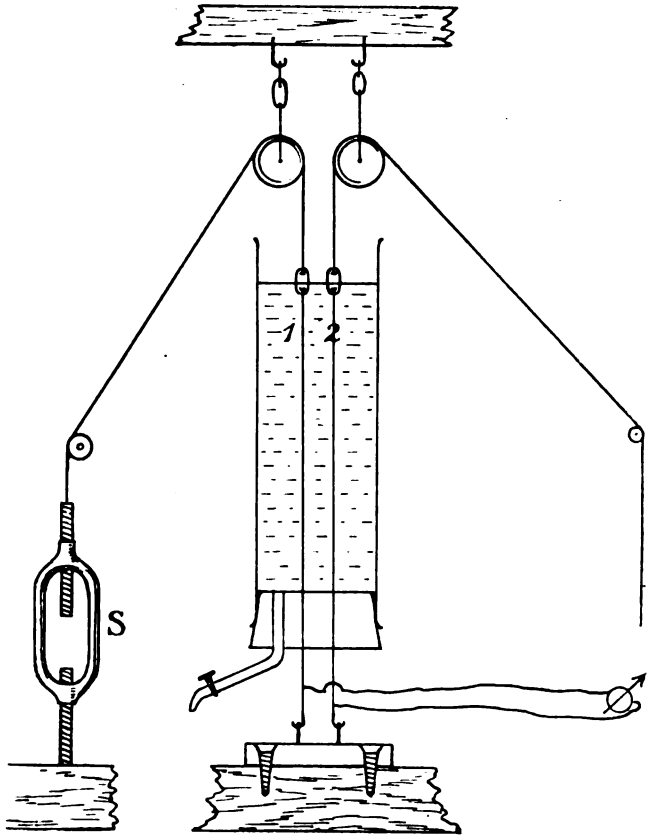


Fig. 18.

bestätigen konnte, gerade das umgekehrte Vorzeichen, als die Theorie fordert.

Zu dem gleichen Widerspruch mit der Theorie führen Versuche von Krouchkoll[2] über die beim Ausrecken fester Metalle auftretenden Ströme. Diese Versuche hat Vf. unter besser definierten Versuchsbedingungen wiederholt, gelangte jedoch zu demselben Ergebnis. Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 18 ersichtlich. Zur

1) C. r. **104**. 1099 (1887). 2) Ann. chim. phys. [6] **17**. 129 (1889).

Digitized by Google

Beobachtung der Ströme, die zwischen dem gedehnten und dem ungedehnten Draht auftraten, diente ein Galvanometer von der Empfindlichkeit 1.10^{-7} Amp. Das Material der Drähte war Cu, Ag, Fe oder Pt. Ihr Potential wurde entweder durch angelegte EMKK oder durch Veränderung des Elektrolyten festgelegt. Einige der Ergebnisse seien auszugsweise angeführt:

Metall	Elektrolyt	Polarisiert auf $\varepsilon_h =$	Aufladung des gedehnten Drahtes	Umkehr bei	Überspannungspotential der H_2-Entw. an dem Metall
Cu	2proz. Lösung von	+ 0,05	—		
„	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	+ 0,01	—		
„	„	— 0,07	—		
„	„	— 0,1	—	ca.	
„	„	— 0,12	—	— 0,20	— 0,20
„	„	— 0,16	—	Volt	Volt
„	„	— 0,20	± (?)		
„	„	— 0,25	+		
„	„	— 0,3	+		
Ag	2proz. Lösung von	+ 0,03	—		
„	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	— 0,08	—	ca.	— 0,05
„	„	— 0,16	+ (?)	— 0,12	Volt
„	„	— 0,25	+	Volt	
Fe	1 n KOH	— 0,4	—		
„	„	— 0,46	—		
„	„	— 0,52	—	ca.	— 0,57
„	„	— 0,6	+	— 0,56	Volt
„	„	— 0,68	+	Volt	
„	„	— 0,76	+		
Pt	0,1 n H_2SO_4	+ 0,06	+		
„	„	— 0,0	+		
„	„	— 0,5	+		0,0
„	„	— 0,14	+		
„	„	— 0,18	+		

Wie ein Vergleich der beiden letzten Spalten lehrt, scheint der Umkehrpunkt mit dem Punkte der H_2-Entw., die ja im allgemeinen unter Überspannung erfolgt, übereinzustimmen. Beim Platin, an dem sich der Wasserstoff kathodisch ohne Überspannung entwickelt, wurde kein Umkehrpunkt des Dehnungseffektes beobachtet. Ähnliche Ergebnisse wurden bei anodischer Polarisation bezüglich des Potentials der O_2-Entw. erhalten. Vf. schließt daraus, daß 1. Metalle, an denen sich Wasserstoff (Sauerstoff) mit Überspannung entwickelt, wenigstens bei Potentialen, die neg. (pos.) sind als das

Digitized by Google

reversible Wasserstoff-(Sauerstoff-)Potential, mit dem Elektrolyten nicht in direkter Berührung stehen, sondern von ihm durch ein schlecht leitendes Gashäutchen getrennt sind; und 2. daß die an solchen Elektroden gemessenen Potentiale demgemäß nichts über den Potentialsprung Metall | Elektrolyt aussagen.

Danach können die sämtlichen Helmholtzschen Methoden zur Bestimmung des absoluten Nullpunktes nicht zum Ziel führen. Alle andern Methoden haben im Gegensatz zu den genannten es wahrscheinlich gemacht, daß der absolute Nullpunkt bei + 0,4 Volt liegt. Bei der Wichtigkeit dieser Frage wäre es erwünscht, daß die Versuche von Exner und Tuma und die Versuche des Vf., die zu dem letztgenannten Wert geführt haben, wiederholt und erweitert werden.

Anschließend sei jedoch betont, daß Unterss. von Möller[1], über die S. 420 näher berichtet wird, neue, wichtige Argumente für die Richtigkeit des mit der Tropfelektrode bestimmten Nullpunktes erbracht haben.

Diffusionspotentiale. — Im Vorjahre wurde über eine neue Formel berichtet, die Henderson[2] für die Potentialdifferenz zwischen zwei beliebigen, verd. Lsgg. irgendwelcher Elektrolyte abgeleitet hat. Der Formel lag die Voraussetzung zugrunde, daß die Lsgg. durch eine kontinuierliche Reihe von Mischungen aus ihnen in Verb. gesetzt sind, während im Gegensatz dazu die bekannte Nernst-Plancksche Formel von der Anschauung ausgeht, daß die Lsgg. aneinander grenzen und sich eine Zwischenschicht durch Diffusion ausbildet. In einer neuen Abhandlung (Zur Thermodynamik der Flüssigkeitsketten[3]) erörtert Vf. die für unvollständige Ionisation der Elektrolyte in der Formel anzubringende Korrektur. Es ist, wie man aus der Ableitung der Formel erkennt, nicht streng richtig, statt der chem. Konzz. C mit αC, dem Produkt aus Ionisationsgrad und Konz., zu rechnen. Aber bei starken binären Elektrolyten in mäßig verd. Lsgg. ist der Fehler nur klein und sicher kleiner, als die Fehler, die aus andern Quellen stammen. Dagegen ist bei ternären Elektrolyten, deren Ionisation jedenfalls stufenweise verläuft und im allgemeinen noch wenig geklärt ist, eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung nur bei sehr weitgehender Ionisation zu erwarten.

---

1) Ann. Phys. [4] **25**. 725 u. **27**. 665; Z. physik. Chem. **65**. 226.

2) Jahrb. Elch. **14**. 304.

3) Z. physik. Chem. **63**. 325.

Digitized by Google

Zur Prüfung der Formel auf ihre Gültigkeit für ternäre Elektrolyte wurden Ketten folgender Art gemessen:

$$\mathrm{Hg} \mid \underset{\text{fest}}{\mathrm{Hg_2SO_4}},\ \underset{\text{Konz. c}}{\mathrm{H_2SO_4}} \mid \underset{\text{Konz. c}}{\mathrm{Na_2SO_4}},\ \underset{\text{fest}}{\mathrm{Hg_2SO_4}} \mid \mathrm{Hg}.$$

Die Differenzen der Elektrodenpotentiale wurden nach Nernst berechnet, das Fl-potential nach der Formel von Henderson, die sich für diesen Fall sehr vereinfacht:

$$E = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{u_1 + 2v}{u_2 + 2v} \text{ Volt.}$$

Die Summe der so berechneten Potentiale wurde mit den Ergebnissen der Messungen verglichen und im allgemeinen bis 0,1 Äqu./l gute Übereinstimmung gefunden.[1] Gemessen wurden die Paare:

H_2SO_4, K_2SO_4	H_2SO_4, Na_2SO_4	H_2SO_4, Li_2SO_4
K_2SO_4, Li_2SO_4	H_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$	$(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4
	$(NH_4)_2SO_4$, Li_2SO_4.	

Die Ionisationsgrade wurden nach Leitf-messungen berechnet.

Ferner wurden Messungen unter Gegeneinanderschaltung von 0,1 n Lsgg. der Chloride zweiwertiger Metalle ausgeführt und fast durchweg gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Messung gefunden. Bei der Gegeneinanderschaltung von binären und ternären Elektrolyten ergaben sich folgende Resultate:

0,1 n Lösungen von	Elektroden-EMK berechnet nach Nernst	Kontakt-EMK berechnet nach Henderson	EMK der ganzen Kette berechnet[2]	EMK der ganzen Kette gemessen[2]
HCl, $BaCl_2$ . .	0,0043	0,0275	0,0318	0,0340
HCl, $SrCl_2$ . .	0,0052	0,0285	0,0337	0,0360
HCl, $CaCl_2$ . .	0,0052	0,0285	0,0337	0,0350
HCl, $MgCl_2$ . .	0,0043	0,0290	0,0333	0,0335
HCl, $ZnCl_2$ . .	0,0050	0,0300	0,0350	0,0365
HCl, $CuCl_2$ . .	0,0052	0,0307	0,0359	0,0379
HCl, $CdCl_2$ . .	—	—	—	0,0497
LiCl, $BaCl_2$ . .	0,0027	— 0,0044	— 0,0017	0,0028
LiCl, $CaCl_2$ . .	0,0027	— 0,0039	— 0,0012	0,0028
LiCl, $SrCl_2$ . .	0,0027	— 0,0039	— 0,0012	0,0032
KCl, $BaCl_2$ . .	0,0035	0,0015	0,0050	0,0091
KCl, $CaCl_2$ . .	0,0035	0,0021	0,0056	0,0093
KCl, $SrCl_2$ . .	0,0035	0,0021	0,0056	0,0101
NaCl, $BaCl_2$ . .	0,0033	— 0,0008	0,0025	0,0048
NaCl, $CaCl_2$ . .	0,0033	— 0,0005	0,0028	0,0051
NaCl, $SrCl_2$ . .	0,0033	— 0,0005	0,0028	0,0053

1) Vgl. Jahrb. Elch. **14**. 304.

2) Im Original irrtümlich miteinander vertauscht.

Digitized by Google

Schließlich wurden noch die Chloride der Alkalimetalle mit Salzsäure kombiniert und die im folgenden an erster Stelle genannte Lsg. 0,1 n, die zweite 0,05 n gewählt, um die Formel auch für ungleiche Konzz. zu prüfen.

Lösungen	Elektroden-EMK berechnet nach Nernst	Kontakt-EMK berechnet nach Henderson	EMK der ganzen Kette berechnet[1]	EMK der ganzen Kette gemessen[1]
HCl, KCl . . .	0,0181	0,0352	0,0533	0,0518
KCl, HCl . . .	0,0151	— 0,0214	— 0,0061	— 0,0046
HCl, NaCl . .	0,0183	0,0390	0,0573	0,0557
NaCl, HCl . .	0.0148	— 0,0267	— 0,0119	— 0,0100
HCl, LiCl . .	0,0186	0,0414	0,0600	0,0575
LiCl, HCl . .	0,0145	— 0,0297	— 0,0152	— 0,0126
KCl, NaCl . .	0,0169	0,0030	0,0199	0,0191
NaCl, KCl . .	0,0161	— 0,0062	0,0099	0,0094
KCl, LiCl . .	0,0171	0,0046	0,0217	0,0206
LiCl, KCl . .	0,0158	— 0,0095	0,0063	0,0063
NaCl, LiCl . .	0,0169	— 0,0017	0,0152	0,0124
LiCl, NaCl . .	0,0161	— 0,0061	0,0100	0,0092

Für Fl-potentiale zwischen konzentrierten Lsgg. wurde auf thermodynamischem Wege eine Beziehung hergeleitet, und zwar wiederum unter Annahme einer kontinuierlich veränderlichen Mischungsschicht an der Grenze der Fll.; die Beziehung wurde für einen speziellen Fall, — konz. HCl gesättigt an $PbCl_2$ gegen $PbCl_2$-ges. in Wasser —, geprüft.

Die Gleichung des Vf. ist im Gegensatz zu der von Planck auch für ungleichwertige Ionen gültig und mühelos auszuwerten.

Bei der Praxis der EMK-Messungen wird die Übergangsschicht zweier einander berührenden Lsgg. im allgemeinen weder den Voraussetzungen der Formel von Planck, noch denen der Formel von Henderson entsprechen. Die Abweichungen werden aber im allgemeinen nicht allzu groß sein, und da die Fl-potentiale meist nur als Korrektionen in Betracht kommen, so wird eine Korrektion an ihnen keine Rolle mehr spielen. Man wird sich daher die Auflsg. der Planckschen Formel auch dort sparen können, wo sie gültig ist.

Guyot[1] hat seine Unterss. über Fl-potentiale zwischen Elektrolyten mehrwertiger Ionen, über die bereits im Vorjahre[2] berichtet wurde, nunmehr auch in eingehenderer Darst. veröffentlicht.

1) J. Chim.-Phys. **6**. 424.
2) Jahrb. Elch. **14**. 300 u. 301.

Digitized by Google

P. Girard berichtet über die Veränderung der elektromotorischen Kraft von Flüssigkeitsketten durch Polarisation zwischengeschalteter Diaphragmen.[1] Wenn man zwischen die beiden Teile einer Fl-kette, die aus versch. konz. Lsgg. starker Säuren oder Basen aufgebaut ist, ein Diaphragma aus $CrCl_3$ oder Gelatine einschaltet, so wird die EMK verkleinert, z. B. für

$$^1/_{10}\text{ n HCl} \mid {}^1/_{500}\text{ n HCl}$$

von 0,060 Volt auf 0,024 Volt. Benutzt man ein ∩-förmiges Diaphragma, dessen Schenkel in die Lsgg. tauchen, und vertauscht man seine Schenkel nach der Messung, so findet man die EMK jetzt um so viel erhöht als sie vorher erniedrigt war. In Lsgg. von Neutralsalzen ist ein solcher Effekt nicht zu beobachten. Vf. gibt für seine Beobachtungen eine kapillartheoretische Erklärung, indem er die Diaphragmen als eine große Zahl kapillarer Röhren auffaßt, deren Wände sich unter dem Einfluß von $H^{\cdot}$ oder OH' beim Durchströmen von Fl. aufladen.

Elektrodenpotentiale. Metalle. — Kistiakowsky liefert Beiträge zur Methodik der Messung von Elektrodenpotentialen[2], die sich namentlich auf Erfahrungen bei der Messung von Mg-, z. T. auch von Cu- und Zn-Potentialen stützen. Die allgemeinen Schlußfolgerungen des Vf. sind:

Bei der Messung galvanischer Elemente mit metallischen Elektroden müssen diese in Rotation versetzt und an der Stelle, wo sie die Oberfläche des Elektrolyten berühren, vor der Wirkung des Luftsauerstoffs geschützt werden. Vielfach ist es notwendig, die Wirkung der variierenden Luftsauerstoffkonz. im Elektrolyten zu eliminieren. Die Oberfläche der Elektrode muß poliert sein. Man muß sie in trockenem und benetztem Zustande mikroskopisch untersuchen. Bei genauer Messung der EMK der Elemente dürfen sie nur über einen Wid. von mindestens $10^5\ \Omega$ geschlossen werden.

Die EMK-messungen des Vf. an Zn-Elektroden ergaben

1. $\text{Zn} \mid \text{1 äqu. n } ZnSO_4 \mid \text{ges. } ZnSO_4,\ Hg_2SO_4 \mid \text{Hg}$
$E = 1{,}46102 - 0{,}000632\ (t - 18)$ Volt, $15^0 < t < 25^0$.
2. $\text{Zn} \mid \text{1 äqu. n } ZnSO_4 \mid \text{0,1 n KCl},\ Hg_2Cl_2 \mid \text{Hg}$
$E = 1{,}13564$ Volt, praktisch konstant zwischen 15 und 25^0.

Aus 1 und 2 folgt unter Berücksichtigung des Wasserstoffpotentials der 0,1 n Kalomelelektrode:

$$\underset{-}{H_2} \mid \text{1 n } H^{\cdot} \mid \text{ges. } ZnSO_4,\ Hg_2SO_4 \mid \underset{+}{Hg}$$
$E = 0{,}66$ Volt bei 18^0.

1) C. r. **146**. 927. 2) Z. f. Elektroch. **14**. 113.

Digitized by Google

Die Messungen an Mg-Elektroden ergaben merkwürdigerweise nur dann gut konstante Resultate, wenn Elektrolyte verwandt wurden, die von vornherein $Mg^{\cdot\cdot}$-frei waren. Die so gewonnenen EMKK faßt aber Vff. dennoch als reversible Potentiale auf, indem er den Mg-Elektroden die Funktion von eigenartigen Gaselektroden zuschreibt. Mg in 0,5 n $MgSO_4$ gab in maximo ein Potential von etwa — 1,92 Volt gegen die 0,1 N. E. Somit ist das Wasserstoffpotential dieser Elektrode

$$Mg \mid 0{,}5 \text{ n } MgSO_4, \quad \varepsilon_h = 1{,}59 \text{ Volt bei } 18^0,$$

also 0,07 Volt negativer, als früher nach Neumanns Messungen angenommen wurde.

Van Deventer und van Lummel (Aluminium und die Spannungsreihe[1]) haben einige Strommessungen an Zellen ausgeführt, in denen Aluminium oder amalgamiertes Aluminium mit anderen Metallen kombiniert war, und ordnen das Aluminium zwischen Mg und Zn in die Spannungsreihe ein. Diese Reihenfolge haben auch seinerzeit die Unterss. Neumanns[2] ergeben. Die Ansicht der Vff., daß die Stromrichtung in den von ihnen untersuchten Elementen durch ein das Al umgebendes, schlecht leitendes Häutchen von Aluminiumoxyd beeinflußt sein könne, weist van Laar[3] zurück.

Mc Phail Smith (Über die relative Beständigkeit bzw. die Konstitution der verd. Amalgame der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle[4]) fand für äquimolare Quecksilberauflsgg. der Alkali- und Erdalkalimetalle folgende elektromotorische Reihe

$$+ \text{ Li, Ca, K, Rb, Cs, Na, Sr, Ba } -.$$

Diese Anordnung ergab sich aus EMK-messungen an Ketten vom Typus

Amalgam Metall I	0,1 n HCl oder 0,1 n LiCl	Amalgam Metall II.

Da die Konz. des Elektrolyten an den Ionen der Elektrodenmetalle nicht definiert war, erscheint es bedenklich, aus den EMK-Messungen weitgehende Schlüsse zu ziehen. Vf. folgert aus den Abweichungen der obigen Reihe von der Spannungsreihe der reinen Metalle die Existenz von Mercuriden in den Amalgamen.

---

1) Chem. Weekblad **4**. 771 (1907).
2) Z. physik. Chem. **14**. 217 (1894).
3) Chem. Weekblad **5**. 124.
4) Z. anorg. Chem. **58**. 381.

Digitized by Google

Pissarjewsky (Zur Frage über die Existenz verschiedener Modifikationen des gewöhnlichen grauen Silbers[1]) hat Messungen an grauem, pulverförmigem Silber in Ag_2SO_4-Lsgg. ausgeführt. Das Silber war entweder nach Tananajeff[2] elektrolytisch oder aus Ag_2SO_4 mit $FeSO_4$ gefällt. Selbst bei gleicher Herst-weise des Silbers ergaben sich Verschiedenheiten des Potentiales bis zu 8 Millivolt. Vf. sieht hierin eine Stütze für die von ihm auch aus andern Gründen gemachte Annahme versch. Modifikationen des grauen Silbers.

P.-Th. Muller und H. Allemandet berichten über eine Alkalielektrode[3], deren Depolarisation gelbes Quecksilberoxyd vermittelte. Die gemessenen Ketten waren vom Typus
Hg | HgCl, 0,1 n KCl | 0,1 n KCl | 0,1 n KNO_3 + x n MeOH, HgO | Hg.
Das Quecksilberoxyd wurde stets durch Fällen aus kochender $HgCl_2$-Lsg. mit überschüssiger KOH-Lsg. hergestellt, ausgewaschen und in CO_2-freiem Wasser aufbewahrt. Bei gleichbleibender Herst-weise des HgO sind die EMKK innerhalb 1 Millivolt reproduzierbar. Die unmittelbaren Messungsergebnisse werden von den Vff. nicht angeführt. Unter ε_1 wird das Potential der Alkalielektrode angegeben, wobei das der Dezinormalelektrode zu 0,6170 Volt angenommen ist. Die gemessenen EMKK sind also $0{,}6170 - \varepsilon_1$. Die Vff. berechnen außerdem das Fl-potential an den Berührungsstellen

0,1 KCl | 0,1 KNO_3 + x MeOH

nach der Planckschen Formel, bringen seinen Betrag von ε_1 in Abzug und berechnen so die Elektrodenpotentiale ε. Temp. 25.

Äqu./l	KOH		NaOH		LiOH		TlOH	
	ε_1	ε	ε_1	ε	ε_1	ε	ε_1	ε
0,1	0,4592	—	0,4619	—	0,4638	—	—	—
0,05	0,4713	—	0,4730	—	0,4746	—	—	—
0,025	0,4859	—	0,4864	—	—	—	—	—
0,02	0,4920	—	0,4923	—	0,4931	—	0,4921	—
0,01	0,5079	0,5067	0,5082	0,5066	0,5060	0,5042	0,5074	0,5062
0,005	0,5249	0,5247	0,5245	0,5241	0,5235	0,5230	0,5242	0,5040
0,0025	0,5442	0,5445	0,5430	0,5432	0,5428	0,5429	—	—
0,002	0,5512	0,5516	0,5501	0,5504	0,5507	0,5510	0,5502	0,5506
0,00166	0,5556	0,5561	0,5542	0,5546	—	—	—	—
0,00125	0,5647	0,5653	0,5633	0,5638	—	—	—	—
0,001	0,5721	0,5727	0,5702	0,5708	0,5701	0,5706	0,5710	0,5716

1) Z. anorg. Chem. **58**. 398.
2) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**. 197 (1908).
3) J. de Chim. Phys. **5**. 533 (1907).

Digitized by Google

Äqu./l	$Ba(OH)_2$ ε_1	$Ca(OH)_2$ ε_1	$Sr(OH)_2$ ε_1
0,1	0,4667	—	—
0,05	0,4764	—	—
0,0333	0,4837	—	—
0,025	0,4887	—	—
0,02	0,4934	0,4934	0,4936
0,01	0,5078	0,5078	0,5078
0,005	0,5249	0,5244	0,5247
0,002	0,5489	0,5484	0,5487
0,001	0,5689	0,5663	—

Ein Vergleich der Messungen zeigt, daß die Ionisation der Erdalkalihydroxyde oberhalb 0,01 Äqu./l ceteris paribus etwas kleiner

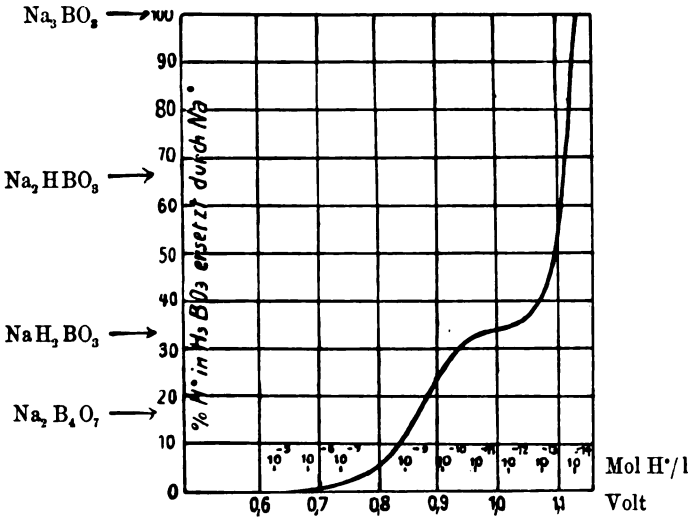


Fig. 19.

ist als die der Alkalihydroxyde. Die Potentiale in KOH-Lsgg. bleiben stets etwas höher als die in NaOH-Lsgg. Die Vff. führen dies auf Zurückdrängung der KOH-Ionisation durch den KNO_3-Zusatz zurück und berechnen schätzungsweise die Dissoziationskonst. von KOH zu $[K^·][OH']/[KOH] = 1{,}37$.

Gase. — C. L. A. Schmidt und C. P. Finger[1] bestimmten das Potential der Wasserstoffelektrode in sauren und alkalischen Lösungen, die durch Vermischen von Borsäurelsgg. mit wechselnden Mengen von Natronlauge oder Alkaliboraten hergestellt waren. Die empirische Zus. der Lsgg. variierte von 0,25 n H_3BO_3

1) J Physic. Chem. **12**. 406.

Digitized by Google

bis 0,25 n Na_3BO_3. Die gemessenen Ketten waren vom Typus

$$Pt \mid H_2, \text{Boratlsg.} \mid 0{,}1\,n\,KCl \mid 0{,}1\,n\,HCl \mid 0{,}1\,n\,KCl - \text{Kalomel} - \text{Elektrode.}$$
$$-\qquad\qquad\qquad\qquad \text{in Agar-Agar} \qquad\qquad\qquad\qquad +$$

Die Lsgg. wurden durch Mischung folgender, leicht herstellbarer Ausgangslsgg. zusammengesetzt:

0,25 n H_3BO_3 0,25 n NaH_2BO_3 0,25 n Na_3BO_3
0,25 n $^1/_4$ $Na_2B_4O_7$ 0,25 n Na_2HBO_3

Zusammensetzung der Lösung				Temp.	ε gegen 0,1 N-E.
10	H_3BO_3	0	$Na_2B_4O_7$	16,8°	0,605 Volt
9	„	1	„	15,0	0,753 „
7	„	3	„	15,8	0,798 „
5	„	5	„	20,8	0,828 „
3	„	7	„	16,0	0,847 „
0	„	10	„	15,7	0,869 „
3	NaH_2BO_3	7	„	17,9	0,893 „
5	„	5	„	15,9	0,906 „
7	„	3	„	16,6	0,922 „
8	„	2	„	16,4	0,929 „
9	„	1	„	15,2	0,957 „
10	„	0	„	15,8	0,981 „
9,5	NaH_2BO_3	0,5	Na_2HBO_3	15,0	1,028 „
9	„	1	„	15,1	1,052 „
8	„	2	„	15,0	1,067 „
7	„	3	„	15,3	1,085 „
5	„	5	„	16,0	1,099 „
3	„	7	„	16,0	1,105 „
0	„	10	„	15,4	1,114 „
3	Na_3BO_3	7	„	16,7	1,117 „
5	„	5	„	16,7	1,122 „
7	„	3	„	16,8	1,126 „
10	„	0	„	16,6	1,129 „

Wie die graphische Darst. deutlich zeigt, tritt in den Lsg-gemischen u. a. die Ionenart H_2BO_3' oder BO_2' auf; für ein dem Tetraborat entsprechendes Ion finden sich keine merklichen Anzeichen (Fig. 19).

Die Boratlsgg. eignen sich als Standardlsgg. für koloriskopische Aziditäts- und Alkalitätsmessungen („Indikatorenmethode").

Denham (Die elektrometrische Bestimmung der Hydrolyse von Salzen[1]) hat die H·-Ionenkonzz. in einer Reihe von Lsgg. mehr oder weniger hydrolytisch gespaltener Salze durch Wasserstoffkettenmessung ermittelt. Die gemessenen Ketten waren zusammengesetzt nach

$$H_2 \mid \text{Lösung } x \mid NH_4NO_3 \text{ ges.} \mid 1\,n\,KCl,\ Hg_2Cl_2 \mid Hg.$$

Das Fl-potential war durch Zwischenschaltung einer ges. Ammoniumnitratlsg. eliminiert. Der Berechnung wurde der Wert

1) J. Chem Soc. **93**. 41.

Digitized by Google

0,283 Volt für das Potential der NE. gegen H_2 | 1 n $H^{\cdot}$ zugrunde gelegt. Die Versuchstemp. war 25°. In den folgenden Tabellen bedeutet E die gemessenen EMK-Werte, $100\,x$ den proz. Hydrolysengrad.

Salzsaures Anilin.

v	E	$[H^{\cdot}] \cdot 10^2$	$100\,x$	
16	0,4567 Volt	0,1138	1,82	
24	0,4609 „	0,0966	2,32	$k = \frac{x^2}{(1-x)v} = 0{,}216 \cdot 10^{-4}$
32	0,4655 „	0,0807	2,58	

Ammoniumchlorid.

v	E	$[H^{\cdot}] \cdot 10^6$	$100\,x$	
2	0,5732 Volt	1,233	0,00246	
8	0,5911 „	0,604	0,00479	$k = \frac{x^2}{(1-x)v} = 0{,}31 \cdot 10^{-9}$
16	0,5998 „	0,427	0,0068	
32	0,6056 „	0,340	0,0108	

Danach ist Ammoniak eine 70 000 mal stärkere Base als Anilin.

Grünes Chromchlorid zeigt ein allmähliches Ansteigen der $H^{\cdot}$-Ionenkonz., da es in das stärker hydrolysierte blaue Salz übergeht. Für letzteres ergab sich:

v	E	$[H^{\cdot}] \cdot 10^2$	[Gesamt-HCl] $\cdot 10^2$		$100\,x$
4	0,4234 Volt	0,417	0,510	Berechnet aus $[H^{\cdot}]$ unter Berücksichtigung der unvollst. Diss.	2,02
8	0,4332 „	0,296	0,351		2,81
16	0,4382 „	0,234	0,269		4,30
32	0,4455 „	0,176	0,197		6,30
64	0,4523 „	0,135	0,148		9,47

$$k = \frac{x^2}{(1-x)v} = 0{,}12 \cdot 10^{-3}$$

Da der Ausdruck für k gute Konstanz zeigt, scheint die Hydrolyse nur bis zur ersten Stufe zu erfolgen, also nach

$$CrCl_2^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows CrCl_2(OH) + H^{\cdot}.$$

Auch beim Aluminiumchlorid und Aluminiumsulfat erfolgt die endgültige Gleichgewichtseinstellung nur langsam, etwa im Laufe eines Tages.

Aluminiumchlorid.

v	E	$[H^{\cdot}] \cdot 10^2$	[Ges.-HCl] $\times 10^2$	$100\,x$	
16	0,4492 Volt	0,1520	0,1750	2,8	
32	0,4567 „	0,1140	0,1270	4,06	
64	0,4655 „	0,0807	0,0885	5,66	$k = \frac{x^2}{(1-x)v} = 0{,}51 \cdot 10^{-4}$
100	0,4720 „	0,0626	0,0679	6,79	
128	0,4741 „	0,0577	0,0620	7,93	

Somit verläuft die Hydrolyse nach

$$AlCl_2^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows AlCl_2OH + H^{\cdot}.$$

Digitized by Google

Aluminiumsulfat.

v	E	$[H^{\cdot}] \cdot 10^2$	$100\,x$	$k \cdot 10^6$
4	0,4354 Volt	0,261	0,522	0,88
8	0,4439 „	0,187	0,748	0,66
16	0,4505 „	0,145	1,160	0,62
32	0,4541 „	0,126	2,016	0,82
64	0,4585 „	0,106	3,492	0,98
256	0,4672 „	0,075	9,600	1,48

Hier ist

$$k = \frac{x^3}{(1-x) \cdot v^2},$$

entsprechend der Hydrolysengleichung.

$$Al_2(SO_4)_3 + 2H_2O \rightleftarrows Al_2(SO_4)_2(OH)_2 + 2H^{\cdot} + SO_4''.$$

Thalliumsulfat.

v	E	$[H^{\cdot}] \cdot 10^2$	$100x$	
16	0,4137 Volt	0,609	4,87	
32	0,4213 „	0,448	7,15	$k = \frac{x^2}{(1-x)v} = 0{,}16 \cdot 10^{-3}$
64	0,4309 „	0,311	9,95	

Die Hydrolyse verläuft nach

$$Tl^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows TlOH + H^{\cdot}.$$

Kobaltsulfat.

v	E	$[H^{\cdot}] \cdot 10^4$	$100\,x$
2	0,5487 Volt	0,313	0,0031
4	0,5590 „	0,210	0,0042
8	0,5675 „	0,163	0,0065
16	0,5762 „	0,107	0,0085
32	0,5798 „	0,093	0,0149

	2	4	8	16	32 l/Mol.
$k_1 = \frac{x^3}{(1-x)v^2} \cdot 10^{14}$	0,76	0,46	0,43	0,24	0,32
$k = \frac{x^2}{(1-x)v} \cdot 10^9$	0,48	0,44	0,53	0,45	0,69

Vf. meint, daß nur der Konst. k_1 theoretische Bedeutung zukäme. Die bessere Konstanz von k deutet aber wohl auf die Rk.

$$Co^{\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows CoOH^{\cdot} + H^{\cdot}.$$

Ähnlich ergibt sich beim Nickelchlorid für k gute Konstanz ($0{,}30 \cdot 10^{-5}$), was Vf. allerdings im Sinne von

$$NiCl^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows NiCl(OH) + H^{\cdot}$$

deutet. Nickelsalze sind stärker hydrolysiert als Kobaltsalze. Die Salze von Zink, Magnesium, Cerium, Thorium, Kobalt und in ge-

Digitized by Google

ringerem Grade des Nickels zeigen noch wochenlang nach ihrer Auflösung ein Fortschreiten der Hydrolyse.

Denham und Allmand (Anomales Verhalten der Wasserstoffelektrode in Lösungen von Bleisalzen und die Existenz von einwertigen Bleiionen in wässerigen Lösungen[1]) haben beobachtet, daß die Messung von Wasserstoffelektroden in Bleiacetatlsgg. zu weit positiveren EMK-Werten führt, d. h. viel größere $H^{\cdot}$-Ionenkonzz. vortäuscht, als man zu erwarten hat. Veränderungen der Gschw. des H_2-Stromes und Schütteln des Elektrodengefäßes verändern das Potential. Nach den Versuchen der Vff. ergibt sich als einfachste Erklärung die Annahme, daß an der Elektrode einwertige Bleiionen nach $2\,Pb^{\cdot\cdot} + H_2 \rightarrow 2\,Pb^{\cdot} + 2\,H^{\cdot}$ gebildet werden. Ähnlich wie beim Kupfer[2] und Silber[3] erfolgt die Bildung der niederen Oxydationsstufe aus der höheren und dem Metall auch beim Blei unter Wärmeaufnahme, wie Strömungsversuche lehren: eine erwärmte Bleiacetatlsg., die an Bleistücken vorübergeflossen ist, scheidet nach dem Abkühlen an Bleiflächen kristallinisches Blei ab, ist also an $Pb^{\cdot}$ übersättigt.

Oxydationspotentiale. — Über das elektromotorische Verhalten von Uranyl-Uranogemengen berichten Luther und Michie[4] auf Grund von Versuchen, die bereits im Jahre 1904 abgeschlossen waren. Uranosulfat hat selbst in sauren Lsgg. stark reduzierende Eigenschaften. Es fällt Gold und Silber aus ihren Salzen und reduziert Kupfersalze zu metallischem Kupfer oder Cuprosalzen; an der Luft oxydiert es sich in reiner Lsg. nur langsam, rascher in Ggw. von platiniertem Platin, sehr schnell in Ggw. geringer Mengen von Kupfersalz.

Das Potential von Urano-Uranylgemischen muß in Rücksicht auf den elektromotorischen Vorgang

$$UO_2^{\cdot\cdot} + 4\,H^{\cdot} + 2\,\ominus \rightleftarrows U^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,H_2O$$

der Gleichung

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[UO_2^{\cdot\cdot}][H^{\cdot}]^4}{[U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]}$$

folgen. Die Messungen bestätigten diese Forderung der Theorie. Es wurden Ketten gemessen vom Typus

$$Hg \mid Hg_2SO_4,\ \underset{x\ \text{normal}}{H_2SO_4} \mid \underset{x\ \text{normal}}{H_2SO_4},\ \underset{y\ \text{normal}}{UO_2SO_4},\ \underset{z\ \text{normal}}{U(SO_4)_2} \mid \underset{\text{(platiniert)}}{Pt}$$

1) J. Chem. Soc. **93**. 424.
2) Richards, Collins und Heimrod, Z. physik. Chem. **32**. 321 (1900).
3) Bose, Z. f. Elektroch. **13**. 477 (1907).
4) Z. f. Elektroch. **14**. 826.

Digitized by Google

Zur Reduktion der Messungen auf die H_2-Elektrode wurden die Merkurosulfatelektroden gegen Wasserstoffelektroden in Schwefelsäure gemessen:

	E Volt	ε_h Volt
H_2 | 0,1 n H_2SO_4, Hg_2SO_4 | Hg	0,757	0,687
„ 0,5 n „ „ „	0,717	0,685
„ 1,0 n „ „ „	0,699	0,684

Die Werte ε_h, d. h. die Potentiale der Merkurosulfatelektroden bezogen auf die Normal-Wasserstoffelektrode, wurden berechnet, indem für

H_2SO_4	0,1	0,5	1,0 n
$[H^{\cdot}] =$	0,0611	0,278	0,538 Mol/l

gesetzt wurde.

Die Messungen an Urano-Uranylgemischen ergaben:

I.

Gemisch enthielt Millimol/l UO_2SO_4	Gemisch enthielt Millimol/l $U(SO_4)_2$	Gemisch enthielt Millimol/l $^1/_2 H_2SO_4$	$\varepsilon_{Hg}-\varepsilon_{Pt}$ Volt	ε_0 bezogen auf H_2 | 1 n $H^{\cdot}$
13,1	6,9	104	0,403	0,416
32,0	7,95	104	0,392	0,418
91,1	8,86	100	0,380	0,418
12,7	27,3	105	0,418	0,418
31,6	28,4	96	0,408	0,418
36,5	23,5	104	0,403	0,419
34,5	25,5	110	0,404	0,419
94,1	25,9	107	0,393	0,418
11,5	88,5	88	0,435	0,418
33,6	86,4	104	0,419	0,420
91,7	88,3	100	0,407	0,419

II.

11,0	9,0	500	0,324	0,422
31,0	9,0	„	0,316	0,417
90,8	9,2	„	0,297	0,423
11,8	28,2	„	0,343	0,417
31,6	28,4	„	0,330	0,418
91,3	28,7	„	0,317	0,417
10,1	89,9	„	0,355	0,422
31,6	88,4	„	0,344	0,418
90,8	89,2	„	0,330	0,419

Digitized by Google

III.

11,1	8,9	1000	0,294	0,418
30,8	9,16	„	0,281	0,419
91,5	8.54	„	0,267	0,418
11,2	28,8	„	0,309	0,418
31,8	28,2	„	0,295	0,419
91,9	28,1	„	0,280	0,420
12,1	87,9	„	0,321	0,418
33,5	86,5	„	0,306	0,420
92.2	87,8	„	0,293	0,420

im Mittel $\varepsilon_0 = 0{,}419 \pm 0{,}001$ Volt.

ε_0 bleibt also innerhalb enger Grenzen konstant, während sich der Ausdruck unter dem Logarithmus im Verhältnis 1 : 500000 ändert. Dies ist darum besonders bemerkenswert, weil in den Fällen, in denen ein Oxydationspotential von der Konz. der $H^{\cdot}$-Ionen abhängen soll, sich vielfach nicht die theoretisch zu erwartende Gesetzmäßigkeit ergeben hat.

In einem Anhang erklären die Vf. noch den interessanten Befund, daß die Merkurosulfatelektrode im Konz-gebiet $1 - 0{,}1$ n H_2SO_4 eine auffallend geringe Potentialänderung erleidet. Nach den von Luther[1] für den zweistufigen Diss-verlauf der Schwefelsäure hergeleiteten quantitativen Beziehungen ergibt sich nämlich, daß die SO_4''-Konz. der Schwefelsäure im genannten Gebiet fast konstant bleibt, und das gleiche muß demnach auch für das Potential der Merkurosulfatelektrode gelten.

Stephan Jahn hat durch neue Beiträge zur Kenntnis des Ozons (III)[2] wertvolle Aufschlüsse über das Potential und die Stabilität des Ozons gegeben. Die bisherigen Messungen an unangreifbaren, mit Ozon beladenen Elektroden von Gräfenberg, Luther und Inglis u. a. haben keinesfalls zu einem richtigen Potentialwert für das Ozon geführt, wie z. B. die Konz-funktion des Potentialverlaufs zeigt; die Natur der Störungen bei jenen Messungen kann man allerdings vorläufig noch nicht genau angeben. Um sicherere Werte für das Ozonpotential zu erhalten, benutzt Vf. die sog. Methode der Potentialvermittlung. Schwefelsaure Kobaltsulfatlsgg. wurden mit Ozon bis zum Gleichgewicht in Kobaltisalz übergeführt und dann das Oxydationspotential in der $Co^{III} - Co^{II}$-Mischung bestimmt. Die

1) Z. f. Elektroch. **13**. 294 (1907); Jahrb. Elch. **14**. 283 (1907).

2) Z. anorg. Chem. **60**. 292; vgl. Z. anorg. Chem. **42**. 203 (1904) u. **48**. 260 (1906).

Digitized by Google

Verhältnisse werden jedoch dadurch kompliziert, daß Kobaltilsgg. freiwillig zerfallen nach

$$Co_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,CoSO_4 + H_2SO_4 + O_2.$$

Infolgedessen erhält man beim Durchleiten von O_3-haltigem Sauerstoff durch Kobaltlsgg. keine wahren Gleichgewichte, sondern nur stationäre Zustände, und die Potentialmessungen können nur einen Minimalwert für das Oxydationspotential des Ozons liefern.

Stationärer Zustand in ca. 0,1 n Co-Lsg. in 3 n H_2SO_4.

Partialdruck des Ozons	Gesamt-Co	Co^{III}	Co^{III}/Co^{II}
ca. 10%	0,103	0,084	4,4
0,7—1,4%	0,104	0,055	1,1
0,5—1,5%	0,104	0,057	1,1
„ 11%	0,102	0,084	4,7
„ 3%	0,105	0,072	2,2
„ 9%	0,102	0,080	3,6
„ 5,6%	0,100	0,072	2,6
„ 0,7%	0,100	0,056	1,3
„ 7%	0,100	0,074	2,8
„ 9%	0,100	0,083	4,9

Der Partialdruck des Ozons ist danach ungefähr proportional $(Co^{III}/Co^{II})^2$.

Alle Messungen wurden bei 0 bis 0,5° ausgeführt. Es wurden O_3—H_2-Ketten von folgender Art

(Pt) | O_3, 3 n H_2SO_4, ca. 0,1 n Co | 3 n H_2SO_4, ca. 0,1 n $CoSO_4$, H_2 | (Pt)

gemessen. Da H_2 unter den Versuchsbedingungen edler ist als Co^{II}, so war der Co^{II}-Gehalt an der H_2-Elektrode für das Potential belanglos, und die gemessene EMK gab direkt die freie Energie der O_3—H_2-Kette. Bezüglich der Schwierigkeiten der Potentialeinstellung und des Einflusses, den die Vorgeschichte der Elektroden ausübte, muß auf das Original verwiesen werden. Als wahrscheinlichster Wert für das Oxydationspotential beim Verhältnis $Co^{III}/Co^{I} = 1$ ergab sich 1,785 Volt. Legt man diesen Wert der Rechnung zugrunde, so ergibt sich, wenn man nach obiger Tabelle für 1% Ozon $Co^{III}/Co^{II} = 1{,}5$ setzt, das Mindestpotential des reinen Ozons zu rund 1,85 Volt. Als Höchstwert kann man nach Versuchen von Gräfenberg über elektrolytische Ozonentw. 1,93 Volt annehmen, so daß 1,90 Volt der Wahrheit ziemlich nahe kommen dürfte.

Digitized by Google

Für die freie Energie der Sauerstoffbildung aus Ozon folgt also

$$\begin{array}{rl} 2\,O_3 + 2\,H_2 \rightleftarrows 2\,O_2 + 2\,H_2O & + 4\,F.\,1{,}90 \\ O_2 + 2\,H_2 \rightleftarrows 2\,H_2O & + 4\,F.\,1{,}25 \\ \hline 2\,O_3 \rightleftarrows 3\,O_2 & + 4\,F.\,0{,}65. \end{array}$$

Die Änderung der Gesamtenergie beim Zerfall von 1 Mol. O_3 beträgt nach kalorimetrischen Messungen[1] des Vf. bei Zimmertemp. 34100 cal. bei konst. Vol. Nach diesen Daten stellt Vf. unter schätzungsweiser Berücksichtigung des Verlaufs der spez. Wärmen von O_3 und O_2 für die Konst.

$$k = \frac{p_{O_2}^{3/2}}{p_{O_3}} \quad (p \text{ in Atm.})$$

folgende thermodynamische Formel auf:

$$\log k = \frac{7500}{T} + 0{,}88 \log T - 5{,}6.$$

Diese Formel umfaßt aber nur die Stabilitätsgebiete des Ozons für tiefere Tempp.; für hohe Tempp. ($T > 1500^0$) liefert sie jedenfalls zu hohe O_3-konzz.:

T	1000	1400	1800	2200°
Atm. O_3 neben 1 Atm. O_2	0,000029	0,0032	0,038	0,18

Jedenfalls aber bekommt man bei experimentell noch gut zugänglichen Tempp. eine merkliche thermische Ozonbildung, wie dies auch Versuche von Fischer und Marx[2] gezeigt haben.

Die vermutete Beziehung zwischen dem sog. zweiten Wasserzersetzungspunkt (1,67 Volt) und der Ozonbildung besteht nicht.

Einer Arbeit von E. Baur (Über ein Modell der Kohlensäureassimilation[3]) entnehmen wir in diesem Zusammenhange nur einige Angaben, die eine Schätzung des Kohlensäure-Oxalat-Potentials gestatten. Vf. fand Andeutungen für die Umkehrbarkeit der Rk. $Fe(C_2O_4)_3K_3 = Fe(C_2O_4)_2K_2 + {}^1/_2\,K_2C_2O_4 + CO_2$.

Die CO_2-Entw. von Kaliumferrioxalatlsgg. im Lichte oder bei erhöhter Temp. kommt zum Stillstand, ehe alles Ferrioxalat verbraucht ist. So enthielt eine bis zum Aufhören der CO_2-Entw. im Dunkeln bei 100° gehaltene Lsg. von 10 g Kaliumferrioxalat in 100 ccm Wasser nach dem Erkalten in einer CO_2-Atm. 0,572 Mole C_2O_4'', 0,126 Mole Fe^{II}, 0,096 Mole Fe^{III} im Liter. Umgekehrt bildet sich in Ferrooxalatlsgg. unter CO_2 allmählich Ferrisalz. Die Bestimmung der neugebildeten Oxalsäure ist allerdings noch nicht geglückt.

1) Z. anorg. Chem. **60**. 337; vgl. Jahrb. Elch. **15**. 289 (1908).
2) Ber. **40**. 446 (1904).
3) Z. physik. Chem. **63**. 683; vgl. auch Jahrb. Elch. **15**. 307 (1908).

Digitized by Google

Das Potential einer Ferro-Ferrioxalatelektrode gehorcht der Formel

$$\varepsilon_h = +0{,}020 + 0{,}058 \log \frac{[Fe(C_2O_4)_3'''']}{[Fe(C_2O_4)_2''][C_2O_4'']}.$$

Wenn sich an dieser Elektrode das obige Gleichgewicht einstellt, so ist das an ihr herrschende Potential zugleich das reversible Potential des Vorganges

$$2\,CO_2 \rightleftarrows C_2O_4'' + 2\,F.$$

Unter Benutzung der erwähnten Gleichgewichts-Versuche ergibt sich das CO_2-Oxalat-Normalpotential so zu + 0,0 bis + 0,1 Volt gegen die H_2-Elektrode.

Konzentrationsketten. — Biron setzte seine Untersuchungen der Konzentrationsketten in einer zweiten Mitteilung[1] fort. Potentialmessungen an Cadmiumelektroden in Cadmiumchloridlsgg. werden, wenn der Sauerstoff der Luft nicht ausgeschlossen ist, durch Bildung von Cadmiumoxychloriden gestört. Infolgedessen bedürfen die früheren Messungsergebnisse des Vf. für Cadmiumkonz-ketten einer Korrektur. Neue Messungen im luftleeren Raum ergaben folgende Resultate:

Ketten Cd | $\underset{c'\ \text{Äqu./l}}{CdCl_2}$ | $\underset{c\ \text{Äqu./l}}{CdCl_2}$ | Cd bei 20°

g $CdCl_2$/100 g Lsg.		Äqu./l		E in Volt
Lsg. 1	Lsg. 2	c'	c	
51,49	8,309	9,595	0,9742	0,03531
46,66	7,130	8,191	0,8289	0,03184
41,25	5,923	6,787	0,6797	0,02871
32,92	4,391	4,927	0,4971	0,02593
28,69	3,731	4,103	0,4199	0,02439
23,54	2,902	3,192	0,3246	0,02441
16,75	1,965	2,124	0,2177	0,02440
8,224	0.8786	0,9635	0,09644	0,02641
8,150	0,8854	0,9542	0,09719	0,02618
8,117	0,9026	0,9500	0,09909	0,02597
7,073	0,7553	0,8201	0,08281	0,02682
3,721	0,4050	0,4160	0,04427	0,02749
0,8962	0,1032	0,09839	0,01125	0,03174

Laurie hat die elektromotorische Kraft von Jodkonzentrationsketten in Wasser und Alkohol[2] gemessen. Die Ketten waren vom Typus

1) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**. 79; vgl. Jahrb. Elch. **14**. 302 ff. (1907).
2) Proc. Roy. Soc. Edinb. [28] **5**. 382; Z. physik. Chem. **64**. 325.

Digitized by Google

$$\underset{x_1 \text{ normal}}{\text{Pt} \mid J_2,\ KJ} \mid \underset{y \text{ normal}}{KJ,\ J_2} \mid \underset{y \text{ normal } x_2 \text{ normal}}{\text{Pt}}.$$

Die Wasserketten wurden bei 20,4°, die Alkoholketten bei 25° untersucht. Die in wäss. Lsgg. zu erwartenden EMKK wurden unter Berücksichtigung des Jakowkinschen Trijodidgleichgewichts

$$J' + J_2 \rightleftarrows J_3'$$

berechnet und stimmten mit den Messungsergebnissen immer dann überein, wenn Jodkalium in großem Überschuß angewandt wurde, dagegen nur annähernd, wenn KJ und J_2 etwa in äqu. Verhältnissen anwesend waren. Messungen bei 75° lieferten keinerlei Anzeichen dafür, daß das Trijodidgleichgewicht sich mit steigender Temp. merklich verschiebt. Die Versuche an alkoholischen Lsgg. erwiesen die genaue Gültigkeit der Nernstschen Formel für alkoholische Konzketten und deuteten außerdem auf das Auftreten von KJ_3 auch in diesen Lsgg. hin. Messungen an Alkohol-Wasser-Gemischen bei 0° und 25° sprechen dafür, daß die Diss. von Jodkalium in diesen Lsg-mitteln bei 25° größer ist als bei 0°, ein Ergebnis, zu dem auch Jones auf Grund von Leitf-messungen gelangt ist. Lsgg. von gleicher Zus. an beiden Elektroden, von denen die eine Wasser, die andere Alkohol als Lsg-mittel enthielt, gaben eine EMK von etwa 0,2 Volt, und zwar in dem Sinne, daß bei Stromschluß die alkoholische Lsg. sich an J_2 anreicherte.

W. K. Lewis veröffentlicht eine Methode zur Berechnung von Ionenkonzentrationen aus Potentialmessungen von Konzentrationsketten.[1] Man kann die Ionenkonz. x eines Elektrolyten als Funktion seiner Gesamtkonz. η auffassen

$$x = f(\eta).$$

Dann ist für unendliche Verd., d. i. $\eta = 0$,

$$f(\eta) = 0 \quad \text{und}$$

$$x = n \cdot \eta,$$

wenn aus 1 Mol n Ionen entstehen; somit ist

$$\lim \frac{dx}{d\eta} = n \text{ für } \eta = 0.$$

Vf. zeigt, daß die Verd-formeln von Ostwald, Rudolphi und van't Hoff, nicht aber die Formel von Kohlrausch, Beziehungen zwischen x und η liefern, die den obigen Bedingungen genügen.

Die Methode der Konz-kettenmessung ermöglicht es, relative Ionenkonzz. einer einzelnen Ionenart zu ermitteln; ist also die zu-

1) Z. physik. Chem. **63**. 171.

Digitized by Google

nächst noch unbekannte Ionenkonz. einer einzelnen Lsg. x_0, so sind die Ionenkonzz. der gegen jene Lsg. gemessenen Lsgg.

$$x_1 = m_1 x_0,\ x_2 = m_2 x_0 \text{ usf.},$$

wo m_1, m_2, ... nach der Nernstschen Formel aus den EMK-Messungen zu berechnen sind. Man kann dann aus dem Verlauf der m-η-Kurve beurteilen, was für eine f-Funktion zur Darst. des x-Verlaufs geeignet ist und ihre Konstt. sowie x_0 durch Benutzung einer hinreichend großen Zahl von m-η-Paaren ermitteln.

So wurde z. B. auf zwei Messungen von $AgNO_3$-Konz-ketten (Cumming[1])

$^1/_{10}$ n — $^1/_{100}$ n 0,0556 Millivolt } unter Ausschaltung
$^1/_{100}$ n — $^1/_{1000}$ n 0,0579 „ } der Fl-potentiale

die Formel $$x = m x_0 = \eta - \alpha \eta^{3/2}$$

angewandt, die aus der Gleichung von Kohlrausch folgt.

Wählt man den x-Wert für $\eta = 0{,}001$ Mol/l als x_0, so ergeben die EMK-Messungen die unten verzeichneten m-Werte. Mit Hilfe der Werte für m und η wurden dann nach obiger Gleichung x_0 und die Konst. α berechnet. α wurde zu 0,56 gefunden.

η	% Diss. ber. a. d. Formel	% Diss. ber. a. d. Leitf.	m
0,001	98,2	97,7	(1)
0,01	94,4	93,1	9.580
0,1	82,3	81,5	83,85

Die Übereinstimmung der so berechneten Diss-grade mit den aus Leitf-messungen gefundenen ist vorzüglich.

Besonders wichtig ist es, daß die Methode es gestattet, Ionenkonzz. von mehrwertigen Ionen zu ermitteln, ohne irgendwelche Annahme über deren stufenweise Diss. zu machen. Es wurden Konzketten von Pb | $Pb(NO_3)_2$ gemessen; die Fl-potentiale wurden dabei durch Zwischenschaltung von gesättigter Ammoniumnitratlsg. eliminiert.

Temperatur 25,3°.

η Mol/l	E in Millivolt gegen 0,01 n $Pb(NO_3)_2$	m
0.01	0	(1)
0.05	14	2,98
0,25	24	6,51
0,40	26	7,61
1,00	30	10,4

[1]) Z. f. Elektroch. **13**. 17 (1907); Jahrb. Elch. **13**. 184.

Digitized by Google

Zur Berechnung eignete sich eine Funktion von der Form

$$x = \eta + a - (a^K + \eta^K)^{\frac{1}{K}}.$$

Die Resultate enthält die folgende Tabelle.

η	0,01	0,05	0,25	0,40	1,00	Mol/l
x	0,0054	0,0168	0,0354	0,0408	0,0503	Mol/l
% Diss.	54	34	14	10	5	bei 25,3°.

Unter Benutzung dieser Diss-grade findet man das Normalpotential des Bleis in 1 mol. $Pb^{\cdot\cdot}$-Lsg., bezogen auf die N-Kalomelelektrode zu 0,403 Volt.

Entsprechende Messungen an Bleichloratlsgg. führten zu dem fast gleichen Wert 0,402 Volt.

Temperatur 25,3°.

η Mol/l	E in Millivolt	m
0 01	12	1
0,05		2,55
0,5	20	12,13

Der von Le Blanc in seinem Lehrbuch für das Bleipotential angenommene Wert 0,431 Volt ist also nicht richtig.

Elemente. — Der Wert, den Lewis[1] für die EMK der Knallgaskette berechnet hat, erfährt nach neuen Messungen von Luther und Pokorny[2] (Über das elektrochemische Verhalten des Silbers und seiner Oxyde) eine kleine Änderung. Ketten vom Typus $Ag \mid Ag_2O$, NaOH, $H_2 \mid (Pt)$ ergaben bei 25° im Mittel die EMK 1,172 Volt. Die Anfangswerte der EMK stimmen sowohl für 1 n NaOH wie 0,1 n NaOH untereinander innerhalb weniger Millivolt überein; bei längerem Stehen erleiden die $Ag \mid Ag_2O$-Elektroden Veränderungen. Lewis erhielt für die obige Kette auf einem Umwege 1,168 Volt. Nach der Rechnungsweise von Lewis folgt nunmehr

1,221 Volt für die EMK der Knallgaskette bei 25°,

während Lewis 1,217 Volt angegeben hatte.

In derselben Unters. wurden außerdem die folgenden Gleichgewichtspotentiale ermittelt:

$+ (Pt) \mid AgO$, Ag_2O, Alkalihydroxyd, $H_2 \mid (Pt)$ 1,40 Volt (25°)
$+ (Pt) \mid Ag_2O_3$, AgO, „ $H_2 \mid (Pt)$ 1,57 „ „

(Unabhängig vom Alkalititer.)

1) Z. physik. Chem. **55**. 465 (1906).

2) Z. anorg. Chem. **57**. 290; über den Hauptinhalt dieser Unters. vgl. das Kapitel Elektrolyse.

Digitized by Google

$+ (Pt) \mid Ag_2O_3,\ Ag_2SO_4,\ 0{,}5\,n\ \frac{H_2SO_4}{2},\ H_2 \mid (Pt)$ 1,74 Volt (25°)

$+ Hg \mid HgO,\ 1\,n\ NaOH,\ H_2 \mid (Pt)$ 0,927 „ „ [1]

$+ Hg \mid Hg_2SO_4,\ 0{,}5\,n\ \frac{H_2SO_4}{2},\ H_2 \mid (Pt)$ 0,714 „ „ [1]

$+ Hg \mid Hg_2SO_4,\ 0{,}5\,n\ \frac{H_2SO_4}{2} \mid {}^1/_2$ ges. $KCl \mid 1\,n\ KCl,\ HgCl \mid Hg$
0,386 Volt (25°)

$+ Hg \mid Hg_2SO_4,\ 0{,}5\,n\ \frac{H_2SO_4}{2} \mid$ ges. $KCl \mid 1\,n\ KCl,\ HgCl \mid Hg$
0,394 Volt (25°)

$+ Ag \mid 0{,}1\,n\ AgNO_3 \mid 1\,n\ KNO_3 \mid 0{,}5\,n\ \frac{H_2SO_4}{2},\ Ag_2SO_4 \mid Ag$
0,046 Volt (18°).

Die elektromotorische Kraft der Knallgaskette ist von Brönsted[2] nach einem ähnlichen Prinzip wie früher von Lewis[3] bestimmt worden, doch wurde als reversible O_2-Elektrode nicht $Ag \mid Ag_2O$, sondern $Hg \mid HgO$ benutzt. Es wurden Elemente vom Typus $\underset{\text{(platiniert)}}{Pt} \mid$ NaOH-Lsg., $HgO \mid Hg$ bei versch. Tempp. und Konzz. der Natronlauge gemessen.

0,672 Mol NaOH/1000 g H_2O		4,80 Mol NaOH/1000 g H_2O		10,00 Mol NaOH/1000 g H_2O	
$t°$	E in Volt	$t°$	E in Volt	$t°$	E in Volt
16,5	0,9287	12,9	0,9326	12,9	0,9387
29,3	0,9248	29,1	0,9278	29,1	0,9341
41,7	0,9208	45,4	0,9228	45,4	0,9295
54,3	0,9163	61,2	0,9170	61,2	0,9238

Aus dem Temp-gang der auf $p_{H_2} = 1$ Atm. umgerechneten EMKK wurde die Wärmetönung der Rk.

$$H_2 + HgO \rightarrow H_2O + Hg$$

zu 46650 cal. berechnet, woraus unter Berücksichtigung der H_2O-Bildungswärme $Hg + O \rightarrow HgO + 21710$ cal. folgt. Varet fand kalorimetrisch 21500 cal.

Aus den obigen Messungen folgt für die EMK E der Knallgaskette bei 17°:

$$E = 0{,}9290 + \frac{RT}{4} \ln \frac{760}{p},$$

wo p den O_2-Diss-druck des Systems Hg-HgO bei 17° bedeutet.

1) Im Original durch Druckfehler entstellt; vgl. Abegg, Auerbach, Luther, Messungen elektromotorischer Kräfte, S. 120. Halle a. d. S. 1911.

2) Z. physik. Chem. **65**. 84; dazu: Berichtigung, ebenda **65**. 744 (im obigen Rf. bereits berücksichtigt).

3) Ib. **55**. 449 (1906); Jahrb. Elch. **13**. 382.

Digitized by Google

Dieser ergibt sich aus Druckmessungen von Pélabon bei höheren Tempp. und unter Benutzung des obigen Wertes für die HgO-Bildungswärme zu $p = 10^{-18,39}$ mm bei 17°,
somit wird $E = 1{,}234$ Volt,
während Nernst auf thermodynamischem Wege

$$E = 1{,}232 \text{ Volt},$$

Lewis mit Hilfe des Diss-druckes von Ag_2O

$$E = 1{,}224 \pm 0{,}01 \text{ Volt}$$

fand. Die Übereinstimmung mit dem Nernstschen Werte ist vorzüglich. Die Genauigkeit der Zahl von Lewis ist geringer zu bewerten, da bei ihrer Berechnung die Zahlenwerte für die Wasserdiss., die Diss. des Silbernitrates, ein Diffusionspotential usw. eingehen. Als Gesamtresultat aller Messungen nimmt Vf.

$$E = 1{,}231 \pm 0{,}003 \text{ Volt bei } 17°$$

an.

Haber berichtigt in einer IV. Mitteilung über die Knallgaskette[1] einen früheren Irrtum. Vf. hatte in seiner III. Mitteilung[2] dargelegt, daß an der O_2-Elektrode der Groveschen Gaskette ein Platinoxyd mit niedrigem O_2-Druck potentialbestimmend sei. Bei der theoretischen Erörterung dieser Vorstellung war gesagt worden, daß die Einführung der EMK der Kette und ihres Temp-koeff. in die Helmholtzsche Gleichung auch dann die Bildungswärme des Wassers liefern muß, wenn die Diss-wärme des Pt-Oxyds einen merklichen Betrag erreicht. Dies ist aber nicht richtig. Der beobachtete Temp-koeff. entspricht in Wahrheit der Summe zweier Größen, nämlich einmal der Kraftveränderung, die die Knallgaskette durch Temp-änderung bei konstantem Drucke der beteiligten Stoffe erfährt, und zweitens der Änderung, welche der O_2-Druck des Platinoxyds erleidet. Daß sich trotzdem die Bildungswärme des Wassers in der angegebenen Weise richtig berechnet, kann man vielleicht durch die Annahme von festen Lsgg. zwischen dem Platinoxyd und Platin (Kompensation von Diss-wärme und Lsg-wärme!) erklären.

Richard Lorenz (Die Oxydtheorie der Sauerstoffelektrode[3]) hat sich die Aufgabe gestellt, die Differenz zwischen der beobachtbaren EMK der H_2-O_2-Kette (in maximo 1,17 Volt) und ihrem wahren, thermodynamischen Wert (1,23 Volt) aufzuklären. Die Ursache ist in der mangelnden Reversibilität der Pt | O_2-Elektroden zu suchen.

1) Z. anorg. Chem. **57**. 170.
2) Ib. **51**. 356 (1906); Jahrb. Elch. **13**. 386f. (1906).
3) Z. f. Elektroch. **14**. 781.

Digitized by Google

Nachdem dem Vf. in Gemeinschaft mit Hauser[1] der Nachweis gelungen ist, daß Silber, Nickel, Kupfer, Eisen, Blei und Zink als Sauerstoffelektroden dieselben Potentiale zeigen wie ihre Oxyde oder Hydroxyde, und nachdem L. Wöhler die Existenz einer Reihe gut definierter Platinoxyde sichergestellt hat, liegt es nahe anzunehmen, daß auch die O_2-Potentiale an Pt und anderen Metallen in Wahrheit Oxydpotentiale sind. Zur Prüfung dieser Anschauung wurde das Verhalten von Sauerstoffelektroden nach der vom Vf. bereits früher an schmelzflüssigen Elektrolyten angewandten Methode der „Polarisationsentladung" untersucht.

F. E. Smith hat vor der Royal Society in London seine Erfahrungen über das Weston-Cadmium-Normalelement[2] vorgetragen. Um den Einfluß, den die Beschaffenheit des Merkurosulfates auf die EMK der Zelle ausübt, zu prüfen, wurde das Salz nach vier versch. Methoden hergestellt, nämlich 1. elektrolytisch nach Carhart und Hulett, Wolff, 2. durch Zufügung von Merkurinitrat zu Schwefelsäure, 3. durch Umkristallisation von käuflichem Merkurosulfat aus konz. Schwefelsäure, 4. durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Quecksilber. Im Mittel ergaben die mit den versch. Präparaten angesetzten Elemente

1. 1,01828 Volt, 2. 1,01830 Volt,
3. 1,01832 „ 4. 1,01831 „ .

Die EMK der meisten Elemente änderte sich seit dem ersten Monate nach der Herst. selbst im Laufe von drei Jahren nur um $^2/_{100\,000}$. Die Verschiedenheiten, die von der Herst. des Merkurosulfates herrühren, sind also nur sehr gering. Wichtig ist aber, daß gewisse Vorsichtsmaßregeln innegehalten werden, insbesondere, daß man der Hydrolyse des Salzes vorbeugt, indem man es unter verd. (1 : 6) Schwefelsäure oder gesättigter Cadmiumsulfatlsg. hält. Als beste Herst-methode wird 2 empfohlen. Die Korngröße des Salzes schwankte zwischen 5 bis 10 μ. Der Temp-koeff. der EMK ist sehr klein. Zwischen 10 und 30° gilt

$$E_t = E_{17} - 3{,}45 \cdot 10^{-5}(t-17) - 0{,}066 \cdot 10^{-5}(t-17)^2 \text{ Volt};$$

diese Formel steht in guter Übereinstimmung mit derjenigen der Physikalisch-technischen Reichsanstalt.

Nach Jouaust (Einfluß der Temperatur auf die elektromotorische Kraft der Cadmiumelemente[3]) ist die 1901 von

1) Z. anorg. Chem. **51**. 81 (1906); Jahrb. Elch. **13**. 388 (1906).
2) Proc. Roy. Soc. **80**. A, 75.
3) C. r. **147**. 42.

Digitized by Google

Jaeger und Lindeck für Cd-Elemente mit gesättigten Elektrolyten aufgestellte Temp-formel (0—20°)

$$E_t = E_{20} - 0{,}000038\,(t-20) - 0{,}00000065\,(t-20)^2$$

nicht ganz streng gültig. Bei Elementen mit einem 12,5 Teile Hg auf 100 Teile Cd enthaltenden Amalgam steigt die EMK beim Herabgehen auf 0° im Mittel um $^1/_{10000}$ schwächer an, als die Formel besagt. Dies ist in erhöhtem Maße bei Elementen mit 10 Teilen Hg auf 100 Teile Cd der Fall. Während letztere Elemente bis zu 10° herab untereinander gut übereinstimmten, traten gegen 0° Unregelmäßigkeiten ein, namentlich bei rascher Abkühlung. Man kann dies nicht wie beim Element mit dem 14:100-Amalgam durch Entstehung eines zweiphasigen Amalgams erklären, da sich bereits das 12,5-Amalgam bei 0° nicht mehr entmischt. Man wird nach Ansicht des Vf. daher vorläufig das Element mit dem 10-Amalgam für Präzisionsmessungen unter 10° nicht verwenden dürfen.

In einer Notiz über ein neues Primärelement vom Daniellтypus empfiehlt J. Strachau[1] zwei Elementtypen, die als anodischen Depolarisator Lsgg. von Bleitetrachlorid enthalten. In die Bleitetrachloridlsgg. tauchen Bogenlichtkohlen als pos. Elektroden. Den neg. Pol bildet bei dem einen Typ ein Zinkstab, der in eine salzsaure Chlorammoniumlsg. (100 g NH_4Cl, 10 g $ZnCl_2$ und 20 ccm HCl im l) taucht. Bei dem andern Typ wird Eisen in einer Lsg. von 100 g NH_4Cl, 10 g $ZnCl_2$, 10 g $FeCl_3$ im l angewandt. Ersteres Element hat eine gut konstante Spannung von 1,5 Volt, letzteres von 0,95 Volt. Die starke Chlorentw. aus der Bleitetrachloridlsg. dürfte die Anwendbarkeit dieser Elemente sehr einschränken.

Nichtwässerige Lösungen. — F. M. G. Johnson und N. Wilsmore haben Elektrodenpotentiale in flüssigem Ammoniak[2] gemessen. Als Elektrolyte kamen im allgemeinen nur die Nitrate in Betracht, da die übrigen Salze in Ammoniak nicht genügend lsl. sind. Normalelektrode war Cadmiummetall in gesättigter ammoniakalischer Lsg. von $Cd(NO_3)\cdot 4H_2O$. Als Zwischenfl. diente 0,5 n Kaliumnitratlsg., und die gleiche Lsg. wurde auch in allen Fällen zur Verringerung der Kontaktpotentiale als Lsg-mittel benutzt. Alle Messungen wurden beim Siedepunkte des Ammoniaks, —33,5°, vorgenommen. In der folgenden Tabelle, in der die Messungsergebnisse zusammengestellt sind, bedeutet das +-Zeichen, daß die Normalelektrode (Cd) den pos. Pol der gemessenen Kette bildete.

1) Chem. N. **98**. 102.
2) Elch. Z. **14**. 203 u. 223.

Digitized by Google

Ag | 0.1 n $AgNO_3$ . . .	−0,963 Volt	Ni | 0,1 n $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	−0.500 Volt
Ag | 0,01 n „ . . .	−0.932 „	Cd | 0,1 n $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	+0,047 „
Ag | 0.1 n AgJ	−0,885 „	Cd | 0 01 n „	+0.086 „
Ag | 0,01 n „	−0,827 „	Zn | 0,1 n $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	+0,353 „
Hg | 0,1 n HgJ_2 . . .	−0,895 „	Zn | 0.01 n „	+0.376 „
Hg | 0,01 n „ . . .	−0,867 „	NH_4 | 0,1 n NH_4NO_3 . .	+0.91 „
Cu | 1 n $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	−0,68 „	Mg | 0,01 n MgJ_2 . . .	+1,26 „
Cu | 0,1 n „	−0,70 „	Ca | 0,1 n $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	+1,48 „
Cu | 0,01 n „	−0,58 „	Na | 0,1 n $NaNO_3$ . . .	+1,56 „
Pb | 0,1 n $Pb(NO_3)_2$ . .	−0,515 „	Na | 0,1 n NaCl . . .	+1,58 „
Pb | 0,01 n „ . .	−0,495 „	K | 0.1 n KJ	+1,59 „

Ammonium wurde in Form von elektrolytisch hergestelltem Ammoniumamalgam untersucht. Die Alkalimetalle lösen sich bekanntlich mit blauer Farbe in NH_3 auf. Wenn genügend Metall von ihnen aufgelöst wird, so ist die EMK einer Pt-Elektrode in dieser Lsg. identisch mit derjenigen an zusammenhängendem Metall. Danach scheint die blaue Farbe von einer kolloiden Auflsg. des Metalles oder einer Suspension von ihm herzurühren.

Um die obigen EMK-Werte wenigstens einigermaßen mit Messungen an wäss. Lsgg. vergleichen zu können, wurden schließlich noch einige der obigen Halbketten gegen eine gewöhnliche 0,1 n Kalomelelektrode gemessen; als Zwischenelektrolyt diente in diesem Falle eine konz. wäss. Ammoniaklsg., die beim Siedepunkte des Ammoniaks noch nicht erstarrte. Die Messungen haben natürlich nur orientierenden Wert, da die Kontaktpotentiale unbekannt sind und innerhalb der Zwischenfl. ein bedeutender Temp-übergang stattfand. Es wurden gemessen:

$-Cd \mid Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ges. in $NH_3 \mid NH_3$ aq. $\mid$ 0,1 n KCl, $Hg_2Cl_2 \mid Hg +$ 1,379 Volt,

$-Zn \mid$ 0,1 n $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in $NH_3 \mid NH_3$ aq. $\mid$ 0,1 n KCl, $Hg_2Cl_2 \mid Hg +$ 1,741 Volt,

$-Hg \mid$ 0,1 n HgJ_2 in $NH_3 \mid NH_3$ aq. $\mid$ 0,1 n KCl, $Hg_2Cl_2 \mid Hg +$ 0,502 Volt.

Mit Hilfe dieser Messungen wurden dann die obigen Halbelemente sämtlich auf das Normalpotential des Wasserstoffs in wäss. Lsg. bezogen. Die so erhaltene Reihe von Potentialen entspricht qualitativ der Potentialreihe der Metalle für wäss. Lsgg., doch bestehen in quantitativer Hinsicht erhebliche Abweichungen. Insbesondere sind die Ammoniakpotentiale alle viel negativer, wenn man von einigen Fällen absieht, in denen es sich wahrscheinlich um keine reversiblen Potentialwerte handelt. So ist zum Beispiel für

Digitized by Google

	in NH_3	in Wasser
Pb | 0,1 n $Pb(NO_3)_2$	$\varepsilon_h = -0{,}533$	— 0,148 Volt,
Ag | 0,1 n $AgNO_3$	$\varepsilon_h = -0{,}085$	+ 0,771 „

Thermoketten. — E. Podszus hat thermoelektrische Kräfte in Elektrolyten[1] gemessen. Die Ketten waren folgendermaßen aufgebaut:

$$\underbrace{Hg \mid HgCl,\ Lsg.\ 1}_{\text{Temp. } t_1} \mid \underbrace{Lsg.\ 2}_{\text{Temp. } t_2} \mid \underbrace{Lsg.\ 1\ HgCl \mid Hg}_{\text{Temp. } t_1}$$

Die beiden Lsgg. enthielten entweder denselben gelösten Stoff in versch. Konzz. (Konz-ketten) oder versch. Elektrolyte in gleicher Konz. oder endlich versch. Elektrolyte in versch. Konzz. Die Gesamt-EMKK der Ketten setzen sich zusammen erstens aus der Differenz der Diffusionspotentiale an den beiden Berührungsstellen, von denen die eine auf t_1, die andere auf t_2 gehalten wird, und zweitens aus den innerhalb der Lsgg. 1 und 2 infolge des Temp-gefälles erzeugten Thermokräften. Bei den Konz-ketten scheint die Gesamt-EMK im wesentlichen von dem ersten Anteil herzurühren, während bei den andern Ketten der Einfluß der Thermokräfte innerhalb der Temp-gefälle überwiegt. Die Potentialdifferenz ist innerhalb der Versuchsfehler der Temp-differenz proportional. Ihr Wert ist wesentlich abhängig von der chem. Beschaffenheit des gelösten Stoffes. Säuren und Basen geben fast gleich große, aber entgegengesetzte Kräfte, wenn sie mit Neutralsalzen kombiniert werden. Die Kräfte sind vollkommen additiv. So ist z. B. für

Lsg. 1	Lsg. 2	$E \cdot 10^4$ in Volt für $t_2 - t_1 = 20°$
0,02 n $^1/_2\ Na_2SO_4$	0,02 n NH_4Cl	— 11,2
0,02 n $^1/_2\ Na_2SO_4$	0,02 n KNO_3	— 4,0
0,02 n KNO_3	0,02 n NH_4Cl	— 7,2,

wobei das — Zeichen andeutet, daß der Strom in der warmen „Lötstelle" von 1 zu 2 ging; dies zeigt deutlich, daß die an den Berührungsstellen wirkenden Kräfte das Bild nicht wesentlich trüben. Die Kräfte, die in Lsgg. von Salzen derselben Säure bei einem Tempgefälle auftreten, lassen sich nach folgender Kationenreihe ordnen:

Li NH_4 Na K Mg Cu Ba Fe H.

Im allgemeinen fließt der Strom von der kälteren zur wärmeren „Lötstelle" im geschlossenen Element.

---

1) Ann. Phys. [4] **27**. 859.

Digitized by Google

Bezüglich der Einzelheiten der Messung und der theoretischen Ausführungen, insbesondere auch der durch das Soret-Phänomen bedingten Störungen muß auf das Original verwiesen werden.

P. Bräuer (Über die kalorimetrische Bestimmung der Wärmeentwicklung an den Elektroden[1]) hat den Temp-koeff. der EMK der Kette

$$\underset{\text{Temp. 1}}{\text{Cu}} \mid \text{CuSO}_4\ 1\,\text{n} \mid \text{CuSO}_4\ 1\,\text{n} \mid \underset{\text{Temp. 2}}{\text{Cu}}$$

neu bestimmt und im Mittel zu $68{,}9 \cdot 10^{-5}$ Volt gefunden. Ältere Messungen von Bouty hatten einen etwa 10 % höheren Wert ergeben. Man kann aus $\frac{dE}{dT}$ nach der Gleichung

$$W = 2\,F\,T \cdot \frac{dE}{dt}$$

die Wärmemenge W berechnen, die an einer Elektrode bei der anodischen Auflsg. von 1 g-Atom Cu frei wird. So folgt

$$W = 9320 \text{ cal.},$$

während direkte kalorimetrische Messungen des Vf. 8930 cal. ergaben. Die obige Berechnungsweise setzt allerdings stillschweigend voraus, daß der für $\frac{dE}{dT}$ gefundene Wert nur der Veränderung des Potentialsprunges an der Cu-Elektrode mit der Temp. entspricht; das Thermopotential an der Berührungsstelle der beiden versch. temperierten Fll. wird also vernachlässigt.

Theorie der Akkumulatoren.

Bleiakkumulator. — Den Einfluß der Temp. auf die Kapazität des Bleisammlers hat O. Hildebrand[2] untersucht. Die bis jetzt hierüber vorhandenen Angaben sind zum Teil widersprechend. Während Heim auf 1° Temp-erhöhung eine Kapazitätszunahme von 2,6 bis 3%, Gladstone und Hibbert eine solche von $2^2/_3$% erzielten, fand M. U. Schoop, sowie auch die Akkumulatorenfabrik-Aktiengesellschaft auf 1° Temp-erhöhung nur eine Zunahme von etwa 1%. Die Versuche des Vf. wurden mit zwei versch. Zellen ausgeführt. Zelle A enthielt eine pos. Großoberflächenplatte und zwei neg. pastierte Platten der Akkumulatorenfabrik-Aktiengesellschaft von 100×75 mm Größe. Zelle B enthielt eine pos. pastierte und zwei neg. pastierte Platten von derselben Größe von den Kölner

1) Z. physik. Chem. **65**. 111.
2) Elektrotechnik und Maschinenbau **26**. 709 (1908).

Digitized by Google

Akkumulatorenwerken (System Gottfried Hagen). Zunächst wurden einige Versuchsreihen mit Säure von 1,180 spez. Gewicht und einer Stromdichte von 1 Amp./qdm bei versch. Tempp. ausgeführt. So wurde folgendes gefunden: Die Kapazität von Akk. *A* betrug bei 15° C 183 Amp.-Min., die von *B* 222 Amp.-Min. Temp-erhöhung auf 40° ergab bei der ersten Ladung und Entladung für *A* eine Kapazitätszunahme von 34 Amp.-Min., für *B* eine solche von 53 Amp.-Min. Bei weiteren Ladungen und Entladungen bei 40° ergab sich jedoch, daß einerseits die Ladekapazitäten, anderseits die Kapazitätszunahme gegen die Versuche bei 15° geringer wurde. So ergab sich für *A* eine Zunahme von 31 Amp.-Min., für *B* nur eine solche von 17 Amp.-Min. In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Einfluß der Temp. bei der Stromdichte 1,75 Amp./qdm untersucht. Die Resultate waren folgende:

Kapazität der Zellen bei den Tempp.

	15°		50°		15°	
Ladung	bei *A*	80 Amp.-Min.	141	Amp.-Min.	80	Amp.-Min.
Entladung	„ „	72 „	105	„	72	„
Ladung	„ *B*	96 „	178	„	81	„
Entladung	„ „	88 „	130	„	76	„

Wie aus der Tabelle ersichtlich, hatte die Kapazität der Zelle *B* beim Erwärmen auf 50° und nachherigem Abkühlen bedeutend abgenommen. Endlich wurde noch der Einfluß der Temp. auf die Kapazität bei versch. Säuredichte untersucht. Resultate der Messungen:

		Zelle *A*		Zelle *B*		
Säuredichte		15° C	50° C	15° C	50° C	
1,100	Ladung	203	285	176	308	Amp.-Min.
	Entladung	158	211	141	226	„
1,250	Ladung	199	326	272	455	„
	Entladung	180	236	233	333	„

Wie aus den unter versch. Bedingungen ausgeführten Messungen hervorgeht, läßt sich aus ihnen eine allgemein gültige Beziehung für die Temp-abhängigkeit der Kapazität des Akk. nicht herausfinden. Diese ist vielmehr für die versch. Akk-typen eine ganz versch. Und zwar wird die Kapazität von Großoberflächenplatten durch Tempänderung weniger beeinflußt als die von pastierten Platten. Dauernde Temp-erhöhung verringert die Lebensdauer und Kapazität der Akkk. Bei einer Temp. von 15° beträgt die Kapazitätszunahme für 1° C mindestens 1%.

Digitized by Google

Alkalischer Akkumulator. — Von R. Goldschmidt[1] wurden Versuche ausgeführt, einen Akk. herzustellen, in dem Zink als neg., Nickeloxyd als pos. Elektrode, und Kaliumkarbonatlsg. als Elektrolyt verwandt wurde. Die zu diesem Zwecke erforderlichen Elektroden von genügender Kapazität stellte er elektrolytisch dar. Er erhielt die pos. Platten, indem ein vernickeltes Eisendrahtnetz zwischen zwei als Anode geschalteten Nickelblechen in kieselfluorwasserstoffsaurer Lsg. elektrolytisch überzogen wurde, wobei, um eine Elektrode von hoher Kapazität zu erhalten, dem Elektrolyten Spuren von kieselfluorwasserstoffsaurem Kobalt zugesetzt waren. Auch die neg. Elektroden stellte Vf. durch elektrolytische Verzinkung von Eisendrahtnetz in kieselfluorwasserstoffsaurer Lsg. dar. Vf. behauptet, in einer 43proz. Kaliumkarbonatlsg. pro 1 kg pos. Elektrode eine Kapazität von über 60 Amp.-Stunden bei einer Stromstärke von 15 bis 20 Amp. und einer mittleren Spannung von 1,57 Volt gemessen zu haben. Da das Gewicht der pos. Elektrode etwa $^1/_3$ vom Gesamtgewicht des Sammlers betragen soll, erhielte man demgemäß auf 3 kg Zellengewicht eine Leistung von 94 Watt, d. h. auf 1 kg über 30 Watt. Dabei soll man ohne Schaden für die Elektroden mit ca. 50 Amp. pro 1 kg pos. Elektrode den Sammler laden und entladen können. Über die technische Brauchbarkeit dieses Akk. ist dem Ref. nichts bekannt geworden, doch muß bezweifelt werden, daß die Grundanforderung, die an jeden Akk. gestellt werden muß, praktische Unlöslichkeit des Elektrodenmaterials im Elektrolyten, hier erfüllt ist.

In einer ausführlichen Entgegnung[2] diskutiert F. Foerster die Einwände, die J. Zedner gegen seine Mitteilung über Nickelsuperoxydelektroden gemacht hatte.[3] Er weist nochmals darauf hin, daß die stark anodischen Potentiale einer frischgeladenen Nickelsuperoxydelektrode und deren allmähliches Herabsinken unmöglich durch Konz-polarisation verursacht sein könne, da, wenn dieses der Fall wäre, eine frisch geladene Eisenelektrode gleiche oder ähnliche Erscheinungen zeigen müßte. Tatsächlich nimmt jedoch eine geladene Eisenelektrode in weniger als einer Stunde nach Schluß der Ladung ein konstantes Potential an, dessen Lage sich bis auf 1 Millivolt in zwei Monaten nicht ändert. Dagegen betrug die Potentialänderung der frischgeladenen Nickeloxydelektrode in der gleichen Zeit ca. 0,1 Volt. Die Annahme Zedners, daß der von Foerster analytisch festgestellte Sauerstoffüberschuß von der Elektrode rein ad-

1) Zentr. Akk. 161 (1908).
2) Z. f. Elektroch. **14**. 17 (1908).
3) Vgl. Jahrb. Elch. **14**. 330 bis 335 (1907).

Digitized by Google

sorptiv gebunden wäre, widerlegt Foerster durch den Hinweis, daß dieser Sauerstoff imstande ist, Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen und aus Salzsäure Chlor zu entwickeln, hierdurch also als wirklicher Superoxydsauerstoff nachgewiesen ist. Endlich hatte Zedner behauptet, daß die Unterschiede, die zwischen seinen und Foersters Wassergehaltsbestimmungen der Nickeloxyde aufgetreten waren, durch falsches Trocknen der Analysensubstanz von Foerster verursacht sei. Foerster glaubt jedoch den Grund darin sehen zu müssen, daß Zedner nicht die geladene Nickelsuperoxydmasse des Edisonsammlers, sondern ein anodisch aus Nickelsulfatlsg. dargestelltes Nickeloxyd analysiert hatte.

O. Faust hat seine Unters. über das Verhalten des Edisonsammlers fortgesetzt.[1] Während er in seiner ersten Mitteilung[2] die Vermutung ausgesprochen hatte, daß die erste von den beiden Entladungsstufen der Eisenelektrode eine elektromotorische Betätigung des im Eisen okkludierten Wasserstoffes darstellte, glaubte er sie jetzt auf die Zersetzung einer Eisenwasserstofflegierung bzw. einer Eisenwasserstoffverb. zurückführen zu sollen. Der Umstand, daß das Potential einer auf der ersten Entladungsstufe befindlichen Eisenelektrode mit steigender KOH-Konz. des Elektrolyten edler wird, weist ihn darauf hin, daß die Entladung der Elektrode auf dieser Stufe unter Wasserverb. vor sich geht, und er denkt sich die Entladung etwa nach dem Schema: $2\,Fe\,H_2 + 5\,O + H_2\,O = 2\,Fe\,(OH)_3$, wobei die Eisenwasserstoffverb. selbstverständlich hypothetisch ist. Den Temp-koeff. der ersten Entladungsstufe bestimmte Faust zu + 0,00075 Volt/Grad. Subtrahiert man von diesem Wert den von Zedner bestimmten Temp-koeff. der Nickelelektrode — 0,0007 Volt/Grad, so erhält man für den Akk. einen Temp-koefff. von + 0,00005 Volt/Grad.

Als die elektromotorisch wirksame Substanz der zweiten Entladungsstufe hatte Faust schon in seiner ersten Mitteilung das reine Eisen bezeichnet. Er schloß dies aus Potentialmessungen an einer mit schwammigem Eisen bedeckten Eisenelektrode, die vorher in 17proz. Kalilauge kathodisch polarisiert war. Diese zeigte zwei Minuten nach Stromunterbrechung gegen eine Zinkelektrode in der gleichen Kalilauge das Potential 0,3575 Volt ($\varepsilon_h = -0{,}91$ V.)[3], welches

1) Dissertation, Göttingen 1908.

2) Vgl. Jahrb. Elch. **14**. 398 (1907).

3) Die Potentialwerte gegen die Zinkelektrode sind von Foerster (Z. f. Elektroch. **16**. 474 [1910]) auf ε_h-Werte umgerechnet, indem für die Zinkelektrode $\varepsilon_h = -1{,}27$ Volt gesetzt wurde.

Digitized by Google

unter anfänglicher Wasserstoffentw. nach 46 Stunden den Wert 0,446 Volt ($\varepsilon_h = -0{,}82$ V.) erreichte, der acht Tage lang konstant blieb. Dieses Potential stellte sich auch ein, wenn man die Entladung einer auf der zweiten Entladungsstufe befindlichen Eisenelektrode unterbrach und das Erholungspotential maß. Um sich zu versichern, daß hier wirklich das Eisenpotential gemessen war, maß Faust noch das Potential der Ferrooxydelektrode. In mehreren Versuchen fand er ziemlich übereinstimmende Werte von 0,52 bis 0,53 Volt ($\varepsilon_h = -0{,}75$ bis $-0{,}74$ V.). Da Vf. so für Ferrooxyd ein edleres Potential gefunden hatte, hielt er es für erwiesen, daß die elektromotorisch wirksame Substanz der zweiten Entladungsstufe das Eisen selbst sei.

Es war nun noch festzustellen, welches Oxyd des Eisens im Endprodukt der Entladung vorliegt. Dies gelang Faust auf folgende Weise: Aus einer ammoniakalischen Lsg. von Ferrooxyd ließ sich auf der Anode elektrolytisch ein Ferri-Ferrooxyd Niederschlag erzeugen, welcher ein konstantes Ruhepotential von 0,55 bis 0,56 Volt ($\varepsilon_h = -0{,}72$ bis $-0{,}71$ Volt) zeigte. Eine derartige Elektrode wurde mit konstanter Stromstärke anodisch entladen, das Potential gleichzeitig gemessen, der Strom unterbrochen, wenn starker Potentialanstieg darauf hinwies, daß keine oxydierbare Substanz mehr auf der Elektrode vorhanden war, und das Erholungspotential gemessen. Die Resultate eines derartigen Versuches sind in Fig. 20 verzeichnet. Die Elektrode erholte sich also nach anodischer Polarisation auf das Potential 0,684 ($\varepsilon_h = -0{,}59$). Dies gleiche Potential war aber auch beobachtet bei der Erholung einer vollkommen entladenen Akkelektrode. Wurde anderseits das Potential einer aus gefälltem Ferrihydroxyd gepreßten Elektrode untersucht, so hatte diese, da sie mit Luftsauerstoff beladen war, etwa das Potential $\varepsilon_h = +0{,}03$ Volt. Diese Elektrode wurde schwach kathodisch polarisiert, um den Luftsauerstoff zu entfernen, und dann das Erholungspotential gemessen. Fig. 21 gibt eine solche Messungsreihe wieder. Bei dem gleichen Potential, auf welches sich die anodisch polarisierte Ferro-Ferrioxydelektrode erholt hatte, zeigte die Kurve des Erholungspotentials der Ferrihydroxydelektrode eine Einbuchtung, deren Richtung durch eine gestrichelte Linie angedeutet ist. Hinter dem Knick stieg das

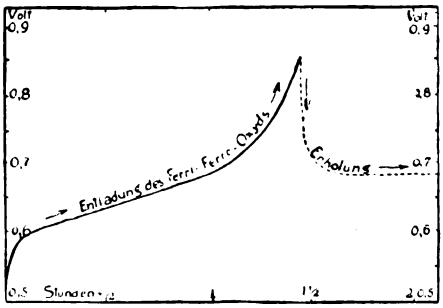


Fig. 20.

Digitized by Google

Potential erst schnell, dann langsamer und erreichte unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs wieder ein Potential, welches dem der unreduzierten Elektrode nahelag. In einem weiteren Versuch konnte Faust noch zeigen, daß eine entsprechend vorbehandelte Akk-elektrode genau dieselbe Erholungskurve zeigte wie die Ferrihydroxydelektrode der Fig. 20. Somit war der Beweis erbracht, daß das Endprodukt der Entladung der Eisenelektrode das Ferrioxyd ist.

Daß die chem. Vorgänge, die sich auf den beiden Entladungsstufen der Eisenelektrode vollziehen, reversibel verlaufen, konnte Vf. nach einem Vorschlag von Dolezalek dadurch zeigen, daß er abwechselnd von der Ladung zur Entladung überging und gleichzeitig feststellte, daß das Potential sich nicht sprungweise, sondern allmählich dabei änderte.

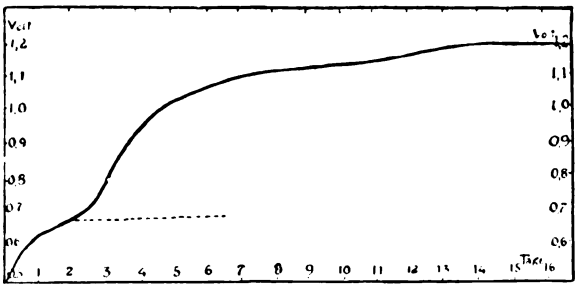


Fig. 21.

Einen letzten Beweis dafür, daß die Entladung der Eisenelektrode bis zum Ferrioxyd geht, brachte Vf. dadurch, daß er den Temp-koeff. des Systems

$$H_2 \mid KOH \mid Fe$$

bestimmte — zu $\frac{\triangle E}{\triangle T} = -0{,}00075 \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$ — und mit Hilfe der von Thomsen bestimmten Wärmetönung der Rk. nach der Helmholtzschen Gleichung die EMK der Kombination zu 0,034 Volt berechnete, während die direkte Messung 0,031 Volt ergab.

Um endlich die Hydratationsstufe des gebildeten Eisenoxyds zu bestimmen, bediente sich Faust einer von F. Dolezalek[1] gegebenen Methode, welche es ermöglicht, aus der Differenz der EMK des Systems bei versch. Laugenkonzz. die Hydratationsstufe des Eisenoxyds zu bestimmen. Danach müßte sich im Akk. das Hydrat $Fe_2O_3 \cdot 2\,H_2O$ bilden.

1) Phys. Ges. **5**. 99 (1903).

Digitized by Google

Das Verhalten des Elektrolyten des Eisen-Nickelsuperoxydsammlers wurde von F. Foerster untersucht.[1] Man hätte früher für den stromliefernden Vorgang des Sammlers die hypothetische Gleichung $Fe + 2\,Ni(OH)_3 \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2\,Ni(OH)_2$ aufgestellt, nach welcher man erwarten sollte, daß der Elektrolyt während der Ladung und Entladung sowohl nach Alkalimenge wie nach Alkalikonz. unverändert bleiben würde. Die Versuche des Vf. über das Verhalten der Nickelsuperoxydelektrode[2], sowie noch nicht publizierte Messungen an Eisenelektroden haben jedoch ergeben, daß der Gesamtvorgang im Sammler nach der Gleichung

$$Fe + Ni_2O_3,\ 1{,}2\,H_2O + 1{,}8\,H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2\,Ni(OH)_2 + 2\,F$$

verläuft. Demgemäß muß also bei der Ladung eine Verd., bei der Entladung eine Konzentrierung des Elektrolyten eintreten. Dieses wurde durch folgende Versuche gezeigt: Aus einer lange geladenen Edisonzelle Type $E\,18$ ließen sich vor der Entladung 1000 ccm 3,77 n-Kalilauge vom spez. Gewicht 1,170 ausgießen, nach der Entladung mit 153 Amp.-Stunden enthielt die Zelle nur noch 932 ccm ausgießbare — 4,31 n-Kalilauge vom spez. Gewicht 1,193. In der gleichen Zelle nahm das Vol. nach vierstündiger Ladung mit 40 Amp. um 40 ccm zu, während die Normalität von 4,26 auf 3,92, das spez. Gewicht von 1,190 auf 1,177 sank, obwohl das Gesamtgewicht der Zelle bei der Ladung um 15 g durch Gasentw. abgenommen hatte.

Es lag nun noch die Möglichkeit nahe, daß die Konz-änderungen des Elektrolyten während Ladung und Entladung, die aus obigen Zahlen hervorgehen, darauf beruhten, daß die versch. konz. Lsgg. nicht Zeit genug gehabt hatten, durch Diffusion ihre Konzz. auszugleichen. Man muß nämlich erwägen, daß sowohl bei der Ladung wie bei der Entladung die Konz-änderungen an den beiden Elektroden in entgegengesetztem Sinne auftreten, indem Entladung Verd. an der Eisenelektrode, Konzentrierung an der Nickelsuperoxydelektrode, Ladung Konzentrierung an der Eisenelektrode, Verd. an der Nickelsuperoxydelektrode bedingt. Diese Verhältnisse wurden durch folgende Dauerversuche klargestellt: Zwei Edisonzellen der Type $E\,18$, die je 1 Liter 4,6 n-Kalilauge als Elektrolyten enthielten, wurden überladen und nach 48stündigem Stehen das spez. Gewicht des Elektrolyten genau bestimmt. Dann wurden die Zellen bis zur Klemmenspannung 0,7 Volt entladen und nach weiteren 48 Stunden begonnen, die Änderungen des spez. Gewichts zu untersuchen.

1) Z. f. Elektroch. **14**. 285 (1908).
2) Vgl. Jahrb. Elch. **14**. 330 bis 335 (1907).

Digitized by Google

Gleichzeitig wurden die Änderungen des Gesamtgewichts der Zellen, sowie Menge und Zus. der entweichenden Gase bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind in folgender Tabelle enthalten:

Bedingungen, unter denen die Kalilauge auf ihr spezifisches Gewicht untersucht wurde	Spezifisches Gewicht des Elektrolyten bei 25° für Zelle I	für Zelle II
Vor der Entladung, welche mit 120 Amp.-Stunden 48 Stunden nach der voraufgehenden Ladung erfolgte	1,2133	1,2170
Nach der Entladung: 2 Tage	1,2354	1,2385
„ „ „ 4 „	1,2382	1,2418
„ „ „ 7 „	—	1,2422
„ „ „ 9 „	1,2400	1,2428
„ „ „ 13 „	1,2405	—
„ „ „ 17 „	1,2411	—
Zelle II wurde 9 Tage nach der Entladung mit 210 Amp.-Stunden geladen. Dabei verlor sie an Gewicht 34,75 g und gab 24,13 g Knallgas und 10,42 g O_2. 2 Tage nachher war das spez. Gewicht		1,2282
Desgleichen nach 4 Tagen		1,2291
„ „ 6 „		1,2294
Die Zelle wurde 6 Tage nach Ladung wieder entladen, und zwar mit 97,5 Amp.-Stunden. Dabei gab sie kein Gas ab, verlor an Gewicht 0,22 g und ergab 18 Stunden nach der Entladung das spez. Gewicht		1,2460
Desgleichen nach 4 Tagen		1,2483

Aus der Tabelle ist folgendes zu ersehen: Die Konz-erhöhung des Elektrolyten während der Entladung beruht nicht auf unvollständigem Konz-ausgleich durch Diffusion, sondern bleibt dauernd. In entsprechender Weise nimmt die Konz. des Elektrolyten bei der Ladung ab. Man sieht ferner, daß sowohl im geladenen wie im entladenen Sammler die Konz. der Kalilauge allmählich zunimmt. Dieses beruht darauf, daß das aktive Eisen der neg. Elektrode Wasser zersetzt, etwa nach der Gleichung:

$$Fe + 2\,H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2.$$

Annähernd quantitativ konnte Foerster die bei der Ladung und Entladung auftretenden Konz-änderungen folgendermaßen feststellen: Zunächst war zu diesem Zwecke das Porenvol. der Akkelektroden festzustellen. Aus einer entladenen Zelle wurde die Alkalilauge herausgegossen und ihr Vol. und Titer festgestellt, dieser sei a g KOH in 10 ccm. Dann wurden c ccm Wasser in die Zelle eingegossen und nach Ausgleich der Konz. wiederum titriert, wobei in 10 ccm b g KOH gefunden wurde. Dann beträgt das Porenvol.

$$x = \frac{bc}{a - b} \text{ ccm.}$$

Digitized by Google

Nimmt man nun an, daß das Porenvol. der aktiven Massen und die Menge des Kalihydrates bei Ladung und Entladung unverändert bleiben, so kann man aus Vol., Titer und spez. Gewicht der ausgießbaren Kalilauge und dem Porenvol. die absolute Menge Wasser, die bei einer Entladung gebunden wurde, ermitteln. So wurde z. B. festgestellt, daß bei einer Entladung der Zelle mit 105 Amp.-Stunden = 3,91 F 121 g H_2O gebunden wurden, d. h. auf 1 F 309 g = 1,7 Mol. Wasser. Bei der Ladung der Zelle mit 210 Amp.-Stunden konnte aus der entw. Sauerstoffmenge berechnet werden, daß nur 106 Amp.-Stunden = 3,96 F zur Ladung der Anoden verwandt waren, dabei waren 77 g Wasser mehr im Elektrolyten, außerdem waren 26,16 g Knallgas entw., so daß insgesamt 103 g Wasser in Freiheit gesetzt wurden. Im Zellengas wurde ein Sauerstoffüberschuß von 7,82 g Sauerstoff gefunden, es war also bei der Ladung mehr $Fe(OH)_2$ reduziert, als $Ni(OH)_2$ oxydiert. Die diesem Überschuß an Reduktion entsprechende Menge Wasser berechnet sich aus der Gleichung:

$$Fe + 2\,H_2O = Fe(OH)_2 + H_2$$

aus dem Sauerstoffüberschuß von 7,82 g zu 17,5 g Wasser, die, von der oben berechneten freigewordenen Wassermenge (103 g) subtrahiert, die von den 3,96 F gebildete Wassermenge mit 85,5 g H_2O ergaben. Es waren also bei der Ladung gebildet

$$\text{auf } 1\text{ F } 21{,}6\text{ g} = 1{,}2\text{ Mol. } H_2O.$$

Die große Differenz zwischen den beiden bei der Ladung und Entladung gewonnenen Zahlen für die auf 1 F umgesetzte Wassermenge führt Foerster hauptsächlich darauf zurück, daß das beim Stehen der Zelle durch die Eisenelektrode gebundene Wasser bei der Entladung einen zu hohen, bei der Ladung einen zu niedrigen Wert veranlaßt. Das Mittel aus beiden Werten — 1,45 Mol. H_2O auf 1 F — dürfte deshalb der Wirklichkeit näher liegen. Analytisch war von Zedner ein Wasserumsatz von 2 H_2O auf 1 F, vom Vf. 0,9 H_2O auf 1 F festgestellt.

Da beim Eisen-Nickelsuperoxydsammler sich der Elektrolyt bei der Entladung konz., so wird Verd. des Elektrolyten die EMK erhöhen. Diese Schlußfolgerung konnte Foerster experimentell bestätigen. So fand er z. B. in 2,82 n KOK die EMK zu 1,3377 Volt, in 5,3 n KOH zu 1,3349 Volt. Bezeichnet man mit p_1 den Dampfdruck der verdünnteren, mit p_2 den der konzentrierteren Kalilauge, mit m die Anzahl Mole H_2O, die auf 1 F bei der Betätigung des Sammlers umgesetzt werden, und mit ε die Differenz der EMK der

Digitized by Google

beiden Zellen, so kann man nach Dolezaleck[1] die Beziehung aufstellen:

$$\varepsilon = m \cdot 0{,}0002\, T \log \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt.}$$

Die Anwendung dieser Formel unter Benutzung von Dampfspannungsmessungen von Wüllner ergab für $m = 0{,}9$ (nach Foerster) und $m = 2$ (nach Zedner) folgende Werte:

	I = 2,8 n KOH II = 5,3 n KOH Volt	I = 2,75 n KOH II = 4,7 n KOH Volt	I = 1,0 n KOH II = 2,7 n KOH Volt
$m = 0{,}9$	0,0030	0,0023	0,0017
$m = 2{,}0$	0,0066	0,0051	0,0038
beobachtet	0,0028	0,0023	0,009 (?) bzw. 0,0048

In konz. Kalilaugen ergaben also Rechnung und Experiment gute Übereinstimmung, wenn man $m = 0{,}9$ setzt. In verd. Kalilauge gibt selbst $m = 2{,}0$ zu niedrige Werte.

Durch Behandeln einer alkoholischen Nickelchlorürlsg. mit Wasserstoffsuperoxyd und Fällen mit alkoholischer Kalilsg. bei 50° erhielten G. Pellini und D. Meneghini[2] ein Nickelsuperoxyd von der Formel NiO_2, das von graugrüner Farbe war. Das so hergestellte Produkt war nicht identisch mit dem Superoxyd von der gleichen Formel, welches Bellucci und Clavari[3] durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lsg. erhalten hatten und welches nach den Unterss. von Foerster bei der Ladung der Nickeloxydelektrode des Eisen-Nickelsuperoxydsammlers auftritt. Letzteres ist wahrscheinlich das Oxyd des vierwertigen Nickels $Ni\langle\!\langle^{O}_{O}$, während man ersteres als das Nickelsalz des Wasserstoffsuperoxydes $Ni\langle^{O}_{O}$ auffassen kann.

IX. Polarisation und Elektrolyse.

Polarisation.

Einen wichtigen Beitrag zur Theorie der galvanischen Polarisation hat W. Nernst[4] geliefert und zur Berechnung der Reizwirkungen elektrischer Ströme angewendet.

1) Die Theorie des Bleiakk. S. 30ff., Halle 1901.
2) Z. anorg. Chem. **60**. 178 (1908).
3) Gaz. chim. **36**. I, 58 (1906).
4) Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. **1908**. I, 3. Rf. von H. Danneel.

Digitized by Google

Die Ionenkonz. in unmittelbarer Nähe der Elektrode, von der ihr Potential abhängt, wird durch Stromdurchgang geändert; dieser Änderung wirkt die Diffusion entgegen. Ist i die Stromstärke, k die Diffusionskonst. des Elektrolyten, dessen Konz. sich durch den Strom ändert, c_0 die Konz. vor dem Stromdurchgang und c diejenige nach der Zeit t, so ist $\frac{\partial c}{\partial t} = k \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$. Die x-Achse ist dem Stromfluß parallel angenommen. Für $x = 0$, d. i. unmittelbar an der Elektrode, ist $k \frac{\partial c}{\partial x} = \nu i$, ν ist das elektrochem. Äqu. des Stromes. Setzt man $(\partial c / \partial x) = m$, so erhält man nach Umrechnungen die allgemeine Polarisationsgleichung

$$c = c_0 + k \int_0^t \frac{\partial m}{\partial x} dt.$$

Für einen Sinusstrom von der Form $a \sin n t$ ($n = 2\pi \times$ Stromwechsel / sec) erbibt sich eine komplizierte Gleichung, die aber für große t-Werte, d. h. nach Einstellung des stationären Zustandes, in die Gleichung von Warburg übergeht

$$c = c_0 + \frac{a \nu}{\sqrt{n}\sqrt{\varkappa}} \sin (n t + \pi / 2).$$

Unreine Sinusströme kann man durch eine Summe der Form

$$i = a \cos n t + a_1 \cos 2 n t + a_2 \cos 3 n t \ldots$$

ausdrücken und ergeben eine Gleichung, aus der hervorgeht, daß auch bei ihnen die Konz-differenz $c - c_0$ der $\sqrt{}$ Frequenz umgekehrt proportional ist; doch gilt als Bedingung, daß mit der Änderung der Schwingungszahl n des Grundtones die Amplitudenverhältnisse der Obertöne zum Grundton sich nicht ändern. Für Gleichstrom gilt die Gleichung

$$c = c_0 + \nu i \sqrt{\frac{t}{\pi k}}.$$

Für einen einmaligen Stromstoß leitet der Vf. ebenfalls eine Gleichung ab, die aber nicht integriert werden konnte. — Nach der Reiztheorie von Nernst tritt Reizung ein (d. h. die Reizschwelle wird überschritten), wenn $c - c_0$ an der Grenzfläche des Zellprotoplasmas einen bestimmten Wert überschreitet. Die Wechselstromstärke, die noch gerade einen Reiz auszuüben vermag, muß also um so größer sein, je höher die Schwingungszahl m ($m = n / 2\pi$ = Zahl der ganzen Stromwechsel) ist, und zwar proportional $\sqrt{m}$. Das bestätigte sich bei reinen und unreinen (Hochfrequenzmaschinen-) Wechselströmen; doch tritt die Reizwirkung bei letzteren schon bei niedrigeren Stromstärken ein. Das Quadratwurzelgesetz gilt für

Digitized by Google

$m = 5{,}3$ bis $m = 4500$, also auch für kleine Schwingungsdauer. Bei längerer Stromdauer nimmt die Reizwirkung ab, sie ist kleiner als die Formel fordert, und zwar weil die Konz-versch. infolge Diffusion durch benachbarte Membranen geringer wird. — Die Reizung durch konstanten Strom hat Weiß[1] gemessen. Er leitete die empirische Gleichung $i = a/t + b$ ab, die aber, wie der Vf. zeigt, mit den Messungen von Weiß bei weitem nicht so gut stimmt, als die Gleichung $i\sqrt{t} = \text{const.}$ des Vf.; der letzteren gehorchen die Messungen von Weiß an Fröschen, Kröten und Schildkröten. Ebenso gehorchen ihr die Messungen von Lapicque[2], die danach mit sehr großer Präzision ausgeführt zu sein scheinen.

Im Anschluß an diese Arbeit von W. Nernst hat A. Eucken[3] versucht, einen allgemeineren Ausdruck für die Polarisation bei einem beliebigen Stromstoß zu gewinnen. Durch eine umfassende Rechnung kommt er schließlich zu dem Ergebnis, daß

$$c - c_0 = \frac{\nu \cdot V \cdot \sqrt{C}}{\sqrt{k \cdot \pi \cdot W}} \cdot 0{,}541 = 0{,}765\, \nu \cdot \sqrt{\frac{E}{W \cdot \pi \cdot k}}$$

ist. V ist die Spannung, W der Wid., C die Kapazität, ν das elektrochem. Äqu., k die Diffusionskonst. des Elektrolyten, ferner ist die Energie E eines geladenen Kondensators gleich $^1/_2\, V^2 \cdot C$. Diese maximale Konz-änderung wird erreicht, wenn die Stromstärke auf $J = J_0 \cdot e^{-0{,}855}$, d. h. auf den 2,35. Teil ihres ursprünglichen Wertes gesunken ist. Von der Gesamtenergie ist in diesem Augenblicke nur noch $\frac{1}{2{,}35^2 \cdot 2} \cdot V^2 C$ im Kondensator vorhanden. $^1/_2 \cdot 0{,}819\, V^2 C$ ist bereits verbraucht worden.

Um durch eine Kondensatorentladung dieselbe Konz-änderung hervorzurufen wie durch einen konstanten Strom, bedarf es also, wie ein Vergleich mit der von Nernst abgeleiteten Formel

$$c - c_0 = \nu J \sqrt{\frac{t}{\pi \cdot k}} = \nu \sqrt{\frac{E}{\pi \cdot k \cdot W}}$$

zeigt, eines 1,71 mal größeren Energieaufwandes. Zieht man zum Vergleich nicht die Gesamtenergie des Kondensators in Betracht, sondern nur den Betrag, den er bis zur Erreichung der maximalen Konz-änderung verliert, so erhält man für das Verhältnis der Energien (Kondensator : Gleichstrom) den Wert 1,40.

---

1) Arch. Ital. de Biologie **35**. III, 1 (1901).
2) J. Physiol. et Pathol. **1907**. 9.
3) Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. **1908**. 524.

Digitized by Google

Wenn der Nervenreiz nach der Nernstschen Reiztheorie von Konz-änderungen abhängt, so muß zum Hervorrufen desselben Reizes (Schwellenreiz), d. h. zur Erzeugung einer konstanten maximalen Konz-änderung $V\sqrt{C}$ oder E konstant sein. In der Tat finden sich in der physiologischen Literatur hinreichend Beobachtungen des Schwellenwertes, bei denen wenigstens innerhalb eines gewissen Gebietes $V \cdot \sqrt{C}$ eine bemerkenswerte Konstanz aufweist. Das Grundphänomen, daß nur Konz-änderungen wirken, wird bei langsamen und sehr raschen Entladungen allerdings durch Nebenerscheinungen verdeckt. Bei langsamen Konz-änderungen akkomodiert sich der Nerv. Auch bei raschen Entladungen liegen rein physiologische Ursachen für die Abweichungen vor, jedoch sind hier noch weitere Unterss. zur Klärung erforderlich.

Auf Veranlassung von W. Nernst hat H. H. Bunzel[1] versucht, den zeitlichen Verlauf der Polarisation mit Hilfe des Kapillarelektrometers zu verfolgen. Diese Vorrichtung hat den Vorteil, daß sie gleichzeitig elektrolytischer Trog und Meßinstrument ist, da bekanntlich der Ausschlag des Kapillarelektrometers innerhalb eines begrenzten Gebietes allein von der in ihm wirkenden Polarisation abhängig ist. Es wurden zunächst Versuche mit Gleichstrom angestellt. In unmittelbarer Nähe der Elektrode gilt für die Konz-änderung die oben von Nernst entw. Beziehung

$$c - c_0 = v\, i \sqrt{\frac{t}{\pi \cdot K}} = \nu \cdot i \sqrt{\frac{E_G}{\pi \cdot K \cdot w}},$$

wo ν das elektrochem. Äqu., i die Stromdichte, t die variable Zeit, K den Diffusionskoeff. des Depolarisators, w den Wid., E_G die Energie des Stromstoßes bedeutete. Für die maximale Konz-änderung, die durch Kondensatorentladung an der Einheit der Oberfläche bewirkt wird, gilt

$$c - c_0 = 0{,}541 \cdot \frac{\nu \cdot v \cdot \sqrt{C}}{\sqrt{K \cdot \pi \cdot w}} = 0{,}765\ \nu \cdot \sqrt{\frac{E_K}{w \cdot \pi \cdot K}},$$

da die Energie E_G eines geladenen Kondensators von der Kapazität C gleich $v^2 \frac{C}{2}$ ist. Um die Polarisation zu berechnen, sind diese Werte für anodische Polarisation mit positivem, für kathodische mit negativem Vorzeichen für die Konz-änderung in die bekannte Nernstsche Gleichung $\varepsilon = RT \cdot \lg \frac{c}{c_0} = 0{,}058 \cdot \lg \frac{c}{c_0}$ einzusetzen, da

1) Ann. Phys. (4) 27. 436.

Digitized by Google

in einem Falle Verarmung, im andern aber Anreicherung des Metallsalzes in der Nähe der Elektrode stattfindet. Variiert man nur Spannung und Kapazität, so gilt, um eine bestimmte Konz-änderung, bzw. um einen bestimmten Ausschlag des Kapillarelektrometers z. B. um 1 mm zu erreichen: $i\sqrt{t} =$ konst. und $v\sqrt{c} =$ konst., in welcher Form die Theorie zunächst geprüft wurde. Ein Vergleich der beiden ersten Gleichungen lehrt, daß die nämliche Konz-änderung bewirkt wird, wenn $E_K = 1{,}71\, E_G$. Das angewandte Kapillarelektrometer unterschied sich von der üblichen Form hauptsächlich dadurch, daß es zur Verringerung der Reibung eine sehr kurze Kapillare besaß, die durch eingeätzte Teilstriche in 0,5 mm geteilt war. Die Art, in welcher das Hg bei Stromschluß emporstieg, wurde durch photographische Aufnahmen festgehalten. Die Aufnahmen wurden auf ein mit bekannter Gschw. sich drehendes lichtempfindliches Papier gemacht.

Die ersten Versuche ergaben, daß das Quadratwurzelgesetz nicht befolgt wird, daß vielmehr das Gschw-verhältnis des Anstiegs zwischen $i\sqrt{t} =$ konst. und $i \cdot t =$ konst. schwankt. Dies ist auf die angewendete zu hohe Stromdichte zurückzuführen, die sich bis 0,16 Amp./qdcm ergab. Aus diesem Grunde wurde nur eine Kapillare vom Durchmesser 1,18 mm angewendet und die Zeiten des Anstiegs wurden mit einer Sekundenuhr gemessen. Die Beobachtungen wurden in der Weise angestellt, daß bei Gleichstrom die Zeiten zur Erreichung eines gewissen Ausschlages gemessen wurden. Bei den Kondensatorentladungen wurde für eine bestimmte Kapazität durch Ausprobieren die nötige Spannung aufgesucht, die man zur Erreichung des gleichen Ausschlages als Maximum brauchte. Es ergab sich z. B. $\frac{v^2 \cdot t}{w} = 13{,}69 \cdot 10^{-6}$ für E_G, und $\frac{v^2 C}{2} = 25{,}015 \cdot 10^{-6}$ für E_K. Aus E_K ergibt sich dann $E_G = \frac{E_K}{1{,}71} = 14{,}62 \cdot 10^{-6}$. Die Werte für v wurden dann berechnet aus dem Mittel $\frac{14{,}62 + 2 \cdot 13{,}69}{3} \cdot 10^{-6} = 14{,}00 \cdot 10^{-6}$, wobei der Gleichstrombeobachtung das doppelte Gewicht beigelegt wurde. Die auf diese Weise berechneten Werte für v stimmen mit den beobachteten recht gut überein. Ebenso zeigten $v\sqrt{t}$ für Gleichstrom und $v\sqrt{c}$ für Kondensatorentladungen befriedigende Konstanz. Es wurde ferner der Wid. w variiert. Hierbei zeigte sich, daß die Abweichungen bei höherer Stromstärke viel bedeutender sind als bei kleiner Intensität. Die Abweichungen beginnen für 7-n H_2SO_4 bei einer Stromdichte von ca. 0,03 Amp./qdcm.

Digitized by Google

E. Brunner hat seine Unters.[1] über die Stromspannungskurve in Jod-Jodkaliumlssgg. fortgesetzt[2] und statt platinierter Pt-Elektroden blanke Pt-Elektroden benutzt. Die hier gemessenen Polarisationen sind, außer nahe dem kathodischen Grenzstrom, meist nicht mehr als einige Millivolt größer als am platinierten Pt. Ließen sich die Beobachtungen dort sehr gut durch die Formel

$$\varepsilon_{\text{beob.}} = \varepsilon_{\text{ber.}} + J\left[w_0 + f\left(\frac{d\varepsilon}{dJ}\right)\right]$$

darstellen, so wurde für blankes Pt die Gleichung

$$\varepsilon_{\text{beob.}} = \varepsilon_{\text{ber.}} + J\left[w_0 + q \cdot f\left(\frac{d\varepsilon}{dJ}\right)\right],$$

wenn auch nicht ebensogut, so doch leidlich bestätigt gefunden. Darin ist alles andere gleich denselben Größen bei einer gleich großen, platinierten Elektrode; q schwankt zwischen 1 und 8, meist zwischen 2 und 5, und ist während eines Versuches, meist auch während einer Reihe aufeinanderfolgender Versuche in versch. Lsgg., ziemlich konstant. Erklären läßt sich dies Verhalten sowohl des blanken wie des platinierten Pt durch jede Ursache, die hinreichende Unterschiede der Stromdichte und Polarisation zwischen versch. Stellen der Elektrode hervorruft. Die seinerzeit für platiniertes Pt gegebene, unter dies Schema fallende Erklärung genügt für blankes Pt nicht. Mit den Tatsachen ist nur die Annahme eines einen Teil der Oberfläche bedeckenden, metallisch leitenden Übergangswid. vereinbar, eine Erklärung, die auch für platiniertes Pt in Betracht kommt. Die Abweichungen des blanken Pt vom genannten Verhalten bestehen hauptsächlich darin, daß nach der anodischen Seite der Stromspannungskurve hin der scheinbare Wid. zu stark abnimmt, und nahe dem anodischen Ende die Polarisation durchschnittlich gleich der platinierten Elektroden ist. Dadurch erscheint es auch möglich, daß der Überschuß der Polarisation blanken Pt über platiniertes auf einem durch kathodische Polarisation sehr schnell entstehenden und ebenso schnell verschwindenden Übergangswid. beruht. Alles spricht aber dagegen, daß er auf wirklicher Überspannung, auf „chemischer Polarisation“ beruht.

Mit der anomalen anodischen Polarisation durch Salpetersäure hat sich H. W. H. Scheelhaaß[3] beschäftigt. Er hatte früher[4] beobachtet, daß bei der Elektrolyse einer 36prozent. Schwefelsäure bei

1) Jahrb. Elch. **14**. 340 (1907).
2) Z. physik. Chem. **63**. 487.
3) Z. f. Elektroch. **14**. 121.
4) Jahrb. Elch. **14**. 362 (1907).

Digitized by Google

konstanter Stromdichte ein Zusatz von Salpetersäure das Anodenpotential herabdrückt und gleichzeitig die Bildungsgschw. der Überschwefelsäure vermindert. Im Gegensatz dazu stand eine Angabe Schellers[1], der eine entgegengesetzte Wirkung der Salpetersäure beobachtet hatte. Zur Aufklärung wurde der gleiche experimentelle Weg eingeschlagen, welchen E. Müller und A. Scheller bei der Unters. der anomalen anodischen Polarisation durch Fluor-, Chlor- und Bromion eingeschlagen hatten; nur war hier Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma getrennt. Mischungen äqu. Lsgg. von Schwefel- und von Salpetersäure in den versch. Mengenverhältnissen wurden eine bestimmte Zeit, unter sonst gleichen Verhältnissen, mit konstanter Stromstärke elektrolysiert und hierbei wurde das Anodenpotential und die Ausbeute beobachtet. Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 22 wiedergegeben, in der als Ordinaten die Potentiale angegeben sind, welche bei den einzelnen Versuchen nach 60 Minuten beobachtet wurden, während die Mischungsverhältnisse der Säuren auf den Abszissen aufgetragen sind.

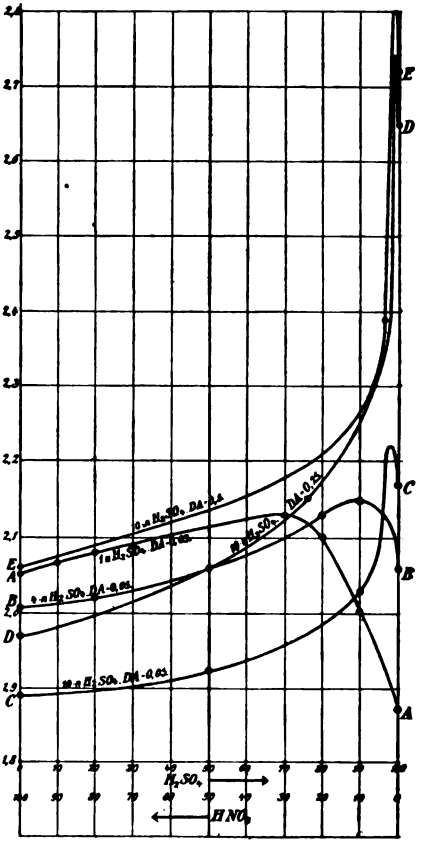


Fig. 22.

Betrachtet man die Versuche mit gleicher Stromdichte von 0,05 Amp./qdcm und wechselnden Konzz. der Säuregemische, für welche die Kurven *AA*, *BB* und *CC* gelten, so sieht man, daß das Anodenpotential in reiner n-HNO_3 (*AA*) um 0,18 Volt höher liegt als das in reiner n-H_2SO_4. Bei vierfach normalen Säuren (*BB*) hat sich dies Verhältnis umgekehrt, und es liegt hier das Schwefelsäurepotential um 0,06 Volt höher als das in Salpetersäure. Bei 10 n-Säuren (*CC*) liegt das Potential der reinen Schwefelsäure um 0,28 Volt höher als das in reiner HNO_3. Je größer also die Konz., desto

1) Dissertation, Braunschweig 1906.

Digitized by Google

höher liegt das Schwefelsäurepotential und desto tiefer liegt das Salpetersäurepotential. Bei ungefähr 4 n-Säuren sind die Potentiale in beiden reinen Säuren gleich. Die Potentiale in den Säuregemischen zeigen nur Maxima auf. Dieses Maximum stellt sich bei einem um so kleineren Gehalte an HNO_3 ein, je größer die Azidität des Gemisches ist. Die Salpetersäure kann demnach auf die Schwefelsäure sowohl polarisierend wie auch depolarisierend einwirken, je nach den Versuchsbedingungen, und so wird sie auch, je nachdem, die Bildungsgschw. der Überschwefelsäure erhöhen oder herabdrücken, und damit dürfte der scheinbare Widerspruch zwischen den Schellerschen und den Scheelhaaßschen Beobachtungen gelöst sein.

Eine neue Theorie zur Erklärung der Überspannung bei elektrolytischer Gasabsch. bringt H. G. Möller.[1] Er zieht dazu die mol. Anziehungskräfte heran, die an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt tätig sind. Nach den Unterss. von van der Waals und von Bakker ist an der Grenzfläche Fl-Dampf keine Unstetigkeit, sondern eine wohldefinierte, dünne Übergangsschicht anzunehmen, in der die Dichteverteilung eine genau bestimmte ist. Eine Gasblase kann demnach in einer Fl. erst dann entstehen, wenn das der Gleichgewichtsdichteverteilung entsprechende Dichtegefälle oder ein stärkeres bereits hergestellt ist. Den Vorgang der Gasentw. an einer Elektrode wird man sich demnach folgendermaßen zu denken haben: Zunächst wird durch die angelegte elektrische Spannung Gas in die Übergangsschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt so lange hineingepreßt werden müssen, bis das nötige Dichtegefälle aufgebaut ist. Bei weiterer Elektrolyse müßte sich jetzt ein dünnes, über die ganze Elektrode ausgebreitetes Gashäutchen bilden. Dieses zieht sich als labiles Gebilde zu kleinen „Elementarbläschen“ zusammen, die sich ihrerseits wieder zu der großen Blase vereinigen, die man auf der Kuppe der Elektrode beobachtet. Beim Zusammenschnellen der gasreichen Übergangsschicht an der Elektrode geht die Energie, die zu ihrem Aufbau nötig war, für die Gasentw. verloren. Sie setzt sich zunächst in die kinetische Energie des rasch verlaufenden Vorganges, dann in Wärme um. Die Energie der Zwischenschicht, welche die Stromquelle über die normale Zers-energie hinaus zu liefern hat, ist die der Überspannung entsprechende. Die Überspannung berechnet sich zu $\Delta E = \frac{E}{m} \cdot \frac{10^{-7}}{96540}$ V., wo E die Energie in 1 qcm der Schicht, in C.-G.S. ausgedrückt, m die Gasmasse in 1 qcm der Schicht, in

1) Ann. Phys. [4] **25**. 725; **27**. 665; Z. physik. Chem. **65**. 226; Jahrb. Elch. **15**. 379 (1908).

Digitized by Google

q-Äquivalent ausgedrückt, bedeutet. Der Einfluß der Zus. des Elektrolyten, der Temp. und des Druckes äußert durch sich die Veränderungen, die diese Faktoren in der Dichteverteilung der Zwischenschicht Gasfl. hervorrufen. Der Einfluß des versch. Elektrodenmaterials zeigt sich in der versch. starken Unterstützung, welche beim Aufbau der Zwischenschicht die elektrische Kraft von den mol. Anziehungskräften erfährt. Elektroden, die das abzuscheidende Gas stark anziehen (lösen!), werden daher die Überspannung herabdrücken.

Aus diesen qualitativen Überlegungen werden nun Zusammenhänge zwischen der Überspannung und den Kapillaritätskonstt. (dem Randwinkel der Blase und der Oberflächenspannung des Elektrolyten gegen Luft), der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode und zwischen Polarisation und der Oberflächenspannung der Elektrode gegen den Elektrolyt abgeleitet. Als brauchbares Reagens auf die Oberflächenspannung fester Metalle wird der Randwinkel der Blase aufgefunden. Der Randwinkel ϑ und die Überspannung ΔE folgen dem Gesetze $\Delta E = \frac{e^{a\vartheta} - 1}{b}$, wo die Konstt. a und b die charakteristischen Eigenschaften von Gas und Elektrolyt ausdrücken. Für die Kombination $H_2/0{,}1$ n-H_2SO_4 berechnen sie sich zu $a = 0{,}0264$, $b = 9$, wobei ϑ in Grad ausgedrückt ist.

Das theoretisch erschlossene Parallelgehen von Randwinkel und Polarisation wird dann durch Messungen am Hg geprüft. Der Randwinkel wird dabei als taugliches Reagens auf Veränderungen der Oberflächenspannung erwiesen. Die Methode wird zur Aufnahme der Lippmannschen Kurve an einem festen Metall, Ni, verwendet. Die erhaltene Kurve läßt ein Maximum bei 0,38 V. vermuten. Dieses Resultat steht im Einklang mit der Theorie der absoluten Potentiale.

Die Polarisation der Goldbleche und Goldfolien hat G. Ercolini[1] untersucht. Der Einfluß der Dicke und des Vol. auf die Entstehung und das Verschwinden der Polarisierung von Goldelektroden ist bereits von Grimaldi und Platania erkannt worden. Ercolini hat neue Versuche über die Absorptionsvorgänge dieser Elektroden bei kurzer Dauer der Polarisierung angestellt, um den Einfluß des Vol. auf die Polarisationskapazität näher zu studieren und daraus den Mechanismus der Polarisation kennen zu lernen. Es zeigte sich, daß unter gleichen Bedingungen für sehr kleine Ladezeiten die Goldfolien eine größere Polarisationskapazität als die Goldbleche haben, daß aber bei längeren Ladezeiten die Kapazität der

1) Nuovo Cimento [5] **16**. 298. Nach Ref. von Chilesotti in den Beiblättern zu den Annalen der Physik. **33**. 679 (1909).

Digitized by Google

Bleche größer wird als die der Folien. Die erste Erscheinung muß einem Oberflächeneffekt, die zweite dem von Rotti schon für Quecksilberelektroden nachgewiesenen Volumeffekt zugeschrieben werden.

Die Erklärung dieser und ähnlicher Erscheinungen glaubt Ercolini durch die Annahme einer Diffusion der Ionen in die Elektroden, wobei auch Rkk. zwischen Ionen und Elektroden nicht ausgeschlossen sind, erbringen zu können. Der Mechanismus der Polarisation an Goldelektroden ist folgender. Die an der Grenze zwischen Elektrolyt und Elektrode existierende elektrische Doppelschicht wird von dem Stromdurchgang in irgendeiner Weise modifiziert. In dieser Änderung besteht der erste Einfluß der Elektrolyse, wenn der Strom schwach genug ist, und in diesem Falle nimmt an dem Vorgang nur eine äußerst dünne Schicht der Elektrode teil. So entsteht der Oberflächeneffekt. Dann sollen die Ionen in das Innere der Elektroden eindringen, wo sie entladen werden, so daß, um die Polarisation aufrecht zu halten, neue Ionen notwendig sind. Der zur Kompensation dieser depolarisierenden Wirkung notwendige Strom entspricht dem Vol-effekt. Der Einfluß des Elektrodenvol. erklärt auch die rückständige Polarisation, welche sehr langsam verschwindet. Die Kapazität eines Voltameters mit Goldelektroden hängt demnach von der Oberfläche, der Vorgeschichte derselben, sowie von der Ladungs- und Entladungsdauer ab.

Es sei hier eine Unters. von P. Girard[1] erwähnt, die wohl noch sehr der experimentellen und theoretischen Erweiterung und Vertiefung bedarf. Er hat zwischen die Lsgg. einer Konz-kette von den Konzz. c_1 und c_2 ein Diaphragma geschaltet und eine Änderung der ursprünglichen EMK beobachtet. Zur Erklärung wird die Quinckesche Theorie der Doppelschichten herangezogen.

Gegen die von F. Kaufler[2] gegebene Erklärung der Überspannung waren von E. Müller[3] gewichtige Einwendungen gemacht worden, die E. Kaufler nun[4] zu entkräften sucht. Er bestreitet zunächst die Anwendbarkeit der Nernstschen Potentialformel auf Überspannungserscheinungen, da hier keine thermodynamisch reversiblen Vorgänge vorliegen. Außerdem sind die sogenannten Kathodenpotentiale an überspannten Elektroden bei endlichen Stromdichten durch das Auftreten von Übergangswidd. entstellt. Diese Übergangs-

1) C. r. **146**. 927.
2) Jahrb. Elch. **14**. 345 (1907).
3) Ib. **14**. 345 (1907).
4) Z. f. Elektroch. **14**. 321.

Digitized by Google

widd. sucht Kaufler nach der in geeigneter Weise modifizierten Telephonmethode zu messen. Er findet bei Bleikathoden, daß die Zelle im stromdurchflossenen Zustande bei Abwesenheit der kathodischen Überspannung, bzw. des hohen Wertes derselben, denselben Wid. wie im stromlosen Zustande hat, und zwar jenen Wert, der sich aus der Wid-kapazität und dem Leitv. der Schwefelsäure berechnet. Bei kathodischer Überspannung tritt aber ein Übergangswid. auf, der eine Funktion der Stromdichte ist und sehr von der Elektrodenbeschaffenheit abzuhängen scheint. Dieser Übergangswid. absorbiert bei Pb-Kathoden bei 0,080 V. Spannung. Eine Unters. der Quecksilberkathoden[1] führte zu analogen Ergebnissen wie beim Pb, nur sind die Übergangswidd. größer und ebenso hat der Spannungsverlust im Übergangswid. etwas höhere Werte, die bis etwa 0,11 V. betragen können.

Kaufler führt dann wiederum Reduktionsversuche an platinierten Heizelektroden mit Benzophenon und Oxydationsversuche mit p-Nitrotoluol aus. Die Versuchsanordnung ist dieselbe wie in der ersten Arbeit.[2] Es zeigt sich, daß auch an platinierten Heizelektroden solche Rkk. vor sich gehen, die sonst nur an überspannten Elektroden stattfinden.

Gegen die Deutung der Überspannung und der Kauflerschen Versuche wendet sich wiederum E. Müller[3] und deckt eine Reihe innerer Widersprüche bei den Kauflerschen Ausführungen auf, auf die dann F. Kaufler[4] wiederum näher eingeht.

Eine Beziehung zwischen Überspannung und Viskosität des Elektrolyten glaubt C. Marie[5] aufgefunden zu haben. Er nimmt an, daß die innere Reibung des Elektrolyten einen Einfluß auf die Arbeit der Entwicklung der Gasblasen ausüben kann. Hierauf will er auch die günstige Wirkung eines Gelatinezusatzes zum Elektrolyten bei manchen industriellen Verfahren zurückführen.

Eine recht klare und übersichtliche Zusammenstellung der versch. Passivitätstheorien gibt C. Fredenhagen.[6] Er faßt sie zusammen als Oxydtheorie (Faraday), Wertigkeitstheorie (Krüger-Finkelstein, W. J. Müller) und Rk-gschw-theorie (Le Blanc, Fredenhagen, Muthmann-Frauenberger). Die Wertigkeitstheorien sind nach Fredenhagen unhaltbar, da nach ihnen die

1) Z. f. Elektroch. **14**. 749.
2) Jahrb. Elch. **14**. 345 (1907).
3) Z. f. Elektroch. **14**. 429.
4) Ib. **14**. 737.
5) C. r. **147**. 1400. 6) Z. physik. Chem. **63**. 1.

Digitized by Google

Passivitätsursache in den Metallen selbst liegt, was aber mit den Erfahrungstatsachen in Widerspruch steht. Auch die Oxydtheorie wird einer großen Reihe von Tatsachen nicht gerecht. Faraday hat diese Theorie nur sehr bedingt vertreten und statt von einem wohl definierten Oxyd nur davon gesprochen, daß im passiven Zustande keine Affinität zwischen den Metallen und dem Sauerstoff vorhanden zu sein, und daß der passive Zustand der eines sehr feinen Gleichgewichtes zu sein scheine. — Dieser Auffassung kommt die Annahme einer O_2-Beladung viel näher als die eines festen Oxyds, und da bei der Sauerstoffbeladungstheorie alle Einwände wegfallen, welche gegen die Oxydtheorie erhoben sind, so können wir nach Fredenhagen die Oxydtheorie wohl zugunsten der Gasbeladungstheorie aufgeben. Vf. hält es für zweifellos, daß es sich bei den Passivitätserscheinungen um Rk-gschw-phänomene handelt, bei denen die Gschw. der Rk. zwischen den passivierbaren Metallen und dem O_2 die ausschlaggebende Rolle spielt. Der passive Zustand tritt ein, sowie sich die O_2-Polarisation gleichmäßig über die ganze Oberfläche der Elektrode ausbreitet. Auch im passiven Zustande sind die Metalle nicht völlig unangreifbar, sondern werden in dem Grade angegriffen, in dem die Rk. zwischen den Metallen und O_2 auch in diesem Zustande noch erfolgt. Der passive Zustand verschwindet, sobald die O_2 verbrauchenden Vorgänge die O_2 liefernden zu überwiegen beginnen. Der bei einigen Metallen deutlich ausgesprochene sprunghafte Charakter des Überganges aus dem aktiven in den passiven Zustand und umgekehrt entspricht dem Übergang des inhomogenen Polarisationszustandes einer sich auflösenden aktiven Elektrode in eine die Elektrodenoberfläche gleichmäßig bedeckende zusammenhängende Gasbeladung und ist weiter eine Folge der sich gegenseitig beeinflussenden Gschww. der an der Elektrode nebeneinander erfolgenden Rkk. Für den Eintritt der Passivierung und Aktivierung sind Rk-gschww. maßgebend, und es ist daher erklärlich, daß weder eine strenge Reproduzierbarkeit der einzelnen Versuchsresultate, noch ein Zusammenfallen der Passivierungs- und Aktivierungspotentiale vorhanden ist, sowie auch, daß diese Potentiale durch eine geringe Temp-erhöhung stark nach der anodischen Seite verschoben werden. Zur Unterstützung der Rk-gschw-theorie hat Vf. eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die eingehend beschrieben werden.

O. Sackur hatte früher[1] die Anschauung entw., daß die Passivität auf die langsame Rk. des Anodenmetalls mit den entladenen

1) Jahrb. Elch. **11**. 361 (1904); **13**. 416 (1906).

Digitized by Google

Anionen zurückzuführen ist. Er bringt hierzu einiges neues Material[1], das von J. Alvares herstammt, und auch gegen die alte Deckschichtentheorie verwertet wird. Bildet nämlich das zu passivierende Metall mit dem Anion der Lsg. ein llsl. Salz, wie z. B. Ni oder Cr in sauren Sulfatlsgg., so erscheint die Bildung einer schützenden Haut unwahrscheinlich. Es wurden daher die Bedingungen und das Eintreten der Passivität gerade in solchen Fällen aufzuklären gesucht, in denen die Bildung einer schützenden Schicht einer slsl. Metallverb. von vornherein unwahrscheinlich erscheint. Es wurde daher die anodische Auflsg. von Ni in schwefelsaurer Lsg. untersucht, wobei sich ergab, daß die Klemmspannung bei einer gewissen Stromstärke, der „kritischen Stromstärke i_k", plötzlich um 1,5 V. ansteigt; zugleich tritt an der Anode sichtbare Sauerstoffentw. auf. Quantitative Versuche zeigten, daß die Gewichtsabnahme der Anode unterhalb dieser kritischen Stromstärke genau dem Faradayschen Gesetz entspricht, während oberhalb derselben praktisch keine Auflsg. des Ni erfolgt. Demnach wird also Ni auch in stark saurer Lsg. durch anodische Polarisation bei einer gewissen Stromstärke vollkommen passiv. Durch Temp-erhöhung wird die Passivierung des Ni erschwert. Andererseits ist der aktivierende Einfluß der Halogenionen bei höherer Temp. viel stärker als bei niedriger.

Will man diese Erscheinungen durch die Deckschichtentheorie erklären, so müßte man annehmen, daß die Anodenlsg. infolge des Stromdurchganges an H-Ionen verarmt und daß eine Ausfällung von $Ni(OH)_2$ oder basischem Salz erfolgt. Mit Hilfe einer Formel, die der Nernstschen Reststromgleichung nachgebildet ist, berechnet sich aber die Stärke des polarisierenden Stromes zu 10^{10} Amp. Es erscheint daher einfacher anzunehmen, daß nicht die Auflsg. dieser Deckschicht zeitlich langsam verläuft, sondern im Sinne der Theorie des Vf. die Rk. zwischen dem Elektrodenmetall und dem entladenen Anion. Nur wenn die Depolarisation der Anionen durch das Metall rascher als ihre Nachlieferung durch den Strom erfolgt, löst sich die Elektrode nach dem Faradayschen Gesetze mit niedrigem Potential auf. Bei einer gewissen Stromstärke, der kritischen, muß der Überschuß an entladenen Anionen in freier Form abgeschieden werden, und die Klemmspannung steigt auf den hierzu erforderlichen Wert.

R. Ruer[2] hält noch an der alten Oxydhauttheorie der Passivität fest und sucht sie durch Versuche am Platin zu beweisen. Im An-

1) Z. f. Elektroch. **14**. 607.
2) Ib. **14**. 309, 633.

Digitized by Google

schluß an Beobachtungen von C. Marie[1] untersucht er den minimalen Beschlag, der sich bei der Elektrolyse von Pt-Blechen anodisch auf diesen niederschlägt. Es ergab sich, daß der auf Pt in einer Schwefelsäure geeigneter Konz. durch anodische Behandlung erzeugte Überzug bei gewöhnliche Temp. selbst in konz., 50prozent. H_2SO_4 unlsl. ist, sich dagegen in Ggw. eines Reduktionsmittels schon in verd. H_2SO_4 auflöst, daß er ferner eine gute Leitf. besitzt und sich durch Potentialmessungen, wenigstens unter gewöhnlichen Umständen, nicht nachweisen läßt.

Mit keiner der bisherigen Passivitätstheorien kann sich H. G. Byers[2] befreunden. Nach einer guten Literaturzusammenstellung bringt er Versuche über die Passivität von Fe, Co und Ni, die als Anoden in versch. Lsgg. und bei versch. Tempp. der Einwirkung des Stromes ausgesetzt wurden. Der Betrag der Auflösung wurde durch Wägung gemessen und der Grad der Passivität durch Vergleich dieser Abnahme gegen die normale Gewichtsabnahme einer Cu-anode bestimmt. Es ergab sich, daß die drei Metalle völlig unangreifbar sind, wenn sie wirklich passiv sind, d. h. wenn sie unveränderte Oberfläche besitzen, hohes Potential und O_2-Entw. aufweisen. Wenn sich die Oberfläche ändert, so lösen sie sich auch ganz oder teilweise auf. Unter gleichen äußeren Bedingungen sind die drei Metalle unterhalb einer gewissen Stromstärke aktiv, bei stärkerer Belastung passiv. In Lsgg. der Halogenwasserstoffsäuren oder -salze konnte keine Passivierung beobachtet werden.

Die Bildung eines isolierenden Oxydhäutchens haben auch Ch. M. van Deventer und H. van Lummel[3] zur Erklärung des anomalen elektrischen Verhaltens des Aluminiums herangezogen. Auf die Diskussion über die vermeintliche Änderung des Potentials zwischen Elektrode und Elektrolyt infolge des Auftretens eines Oxydhäutchens zwischen J. J. van Laar[4] und Deventer[5] kann nur verwiesen werden.

G. Schulze hat seine Versuche über die Ventilwirkung von Metallen[6] auch auf das Niob[7] ausgedehnt, das nach einer Beobachtung W. v. Boltons[8] elektrolytische Ventilwirkung zeigen soll. Es

1) C. r. **145**. 117 (1907); **146**. 475 (1908).
2) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1718.
3) Chem. Weekblad **4**. 771 (1907).
4) Ib. **5**. 124, 388.
5) Ib. **5**. 349, 359.
6) Jahrb. Elch. **14**. 358 (1907).
7) Ann. Phys. (4) **25**. 775. 8) Z. f. Elektroch. **13**. 145 (1907).

Digitized by Google

ergab sich, daß das Nb ebenso wie Tantal in allen untersuchten Elektrolyten bis zu recht beträchtlichen Spannungen (300 V.) Ventilwirkung zeigt. Beim Nb scheint die Maximalspannung im allgemeinen ein wenig niedriger zu sein und mit zunehmender Konz. des Elektrolyten noch schneller zu sinken als bei Tantal. Die Kurve der „Sperrfähigkeit" des Nb liegt der des Al sehr nahe, ist aber wesentlich höher als die des Tantals. Es läßt sich vermuten, daß die dem Al nahestehenden Elemente Sc, Y, La, Yt auch Ventilwirkung zeigen werden und daß ihre Ventilwirkung der des Al ähnlich ist. Zum Schluß wird das versch. Verhalten der Metalle als Anoden klassifiziert und werden einige typische Grenzfälle erörtert, zwischen denen Kombinationen auftreten können. Z. B. kann zwischen dem Grenzfalle, daß sich an der Anode nur Gas entw., weil sie sich überhaupt nicht mit dem Anion verbindet, und dem Grenzfalle, daß alle zur Anode gelangenden Anionen mit ihr eine nichtleitende poröse Haut bilden, so daß sich überhaupt kein Gas entw., die Kombination eintreten, daß sowohl Gasentw. als auch Hautbildung stattfindet. Dies ist das Gebiet der echten Ventilwirkung. Das Gas bildet in den Poren der festen Haut eine äußerst dünne Schicht, welche die eigentümlichen Erscheinungen der echten Ventilwirkung verursacht.

In einer anderen Arbeit[1] zeigt derselbe Vf., daß Zn und Cd in wäss. Lsgg. von K_2CO_3 ausgeprägte Ventilwirkung von derselben Art wie die bisher bekannten Ventilwirkungen, z. B. des Al, aufweisen. Ag in den wäss. Lsgg. von HCl, HBr, HJ und Cu in den wäss. Lsgg. von HF zeigen eine elektrolytische Ventilwirkung, die nicht wie die der andern Metalle durch eine Gasschicht, sondern durch eine feste Schicht verursacht zu sein scheint. Das elektrolytische Verhalten der Metalle scheint sich dem natürlichen System der Elemente eng anzuschließen.

An dieser Stelle ist auch eine treffliche Arbeit von G. Schulze[2] über die elektrolytische Gleichrichtung von Wechselstrom zu erwähnen, die auf den bereits referierten Unterss. dieses Vf. über die Ventilwirkung der Metalle beruht. Die Umformung des Wechselstromes kann durch mechanische Bewegung erzielt werden, wie z. B. durch die Rotation eines Motorgenerators oder durch die Oszillation einer im Takte der Frequenz Kontakt machenden Feder oder durch die periodische Veränderung der Länge einer Funkenstrecke. Die Gleichrichter einer zweiten Hauptgruppe beruhen darauf, daß von zwei Elektroden die eine imstande ist, bei geringem Spannungsgefälle

1) Ann. Phys. (4) **26**. 372.
2) Z. f. Elektroch. **14**. 333.

Digitized by Google

neg. Elektronen auszusenden, die andere aber nicht. Zu dieser Gruppe gehören die elektrolytischen Gleichrichter, bei denen das wirksame Metall vom Elektrolyten durch eine Gasschicht getrennt ist. Der Übertritt neg. Elektronen vom Metall zum Elektrolyten ist bei geringer Spannungsdifferenz möglich, weil die Gasschicht eine ganz außerordentlich geringe Dicke besitzt. Der Übertritt neg. Elektronen vom Elektrolyten zum Metall ist aber nicht möglich, weil der Elektrolyt keine freien neg. Elektronen enthält. An ihre Stelle treten die elektrolytischen Kationen, die infolge ihrer größeren Masse einen sehr viel höheren Wid. in der Gasschicht erfahren, als die Elektronen. Aus den Ergebnissen der Unters. sei folgendes hervorgehoben. Wenn α das Verhältnis des Wid. der Zelle in der durchlässigen zu dem in der durchlässigen Richtung bedeutet, so ergibt sich, daß sich wohl elektrolytische Zellen herstellen lassen, die anscheinend ein kleines α besitzen, daß sich aber die Bedingungen für kleines α und für dauernd gutes Arbeiten widersprechen. Zweierlei muß ganz besonders sorgfältig vermieden werden: Verunreinigungen des Elektrolyten und längere Erhitzungen. Aber selbst bei dauerndem Arbeiten bei 0° läßt sich der Niederbruch der Zellen nicht mit Sicherheit verhüten, außer vielleicht bei Anwendung äußerst geringer Stromdichten. Die Zellen teilen eben mit den elektrolytischen Prozessen die Eigenschaft gelegentlicher unberechenbarer Störungen, so daß sie dauernder Überwachung bedürfen. Damit verschwindet aber der hauptsächlichste Vorteil, den man bisher für die elektrolytischen Gleichrichter gegenüber den rotierenden Umformern in Anspruch nahm. Im einzelnen zeigt sich folgendes: Die Gleichstromformierung ist mindestens zwecklos. Aluminium in Na- oder K-Salzen zeigt kleines α und schnellen Niederbruch. In NH_4-Salzen ist die Gefahr des Niederbruches geringer und α größer.

α und die Gefahr des Niederbruches wachsen mit der Konz., mit der Temp. bis zu etwa 90° und mit der Spannung.

Tantal ist in allen Elektrolyten unlöslich. Niederbruch wurde bei ihm nie beobachtet. Aber sein α ist viel zu groß. Seine Fähigkeit, sehr hohe Spannungen, bis zu 1000 V., abzudrosseln, kann wegen der dazu erforderlichen großen Verdd. der Elektrolyten zum Gleichrichter nicht ausgenutzt werden.

Als Gleichrichter haben also die elektrolytischen Ventilzellen nur geringe Aussichten. Besser sind sie als Überspannungssicherungen und als Kondensatoren zu gebrauchen.

Die Wirkungsweise der sogenannten elektrolytischen Stromunterbrecher ist trotz zahlreicher Arbeiten bisher noch nicht ab-

Digitized by Google

schließend erklärt. Namentlich hat man nicht die Einseitigkeit des Wehneltunterbrechers genügend erklären können. Wehnelt gab eine mechanische Erklärung. Das durch Elektrolyse und Erhitzung durch den Stromdurchgang an der Anode gebildete Gas solle plötzlich den Strom abschließen, die Gasblase durch einen durch die Selbstinduktion bedingten Öffnungsfunken beseitigt werden und so der Vorgang periodisch verlaufen. Simon nahm an, daß die den Strom abschließende Gasblase allein durch die Joulesche Wärme erzeugt wird, die an der Einschnürungsstelle des Stromes besteht. Auf dieser Idee fußend, konstruierte Simon dann den Lochunterbrecher, indem er die Stromeinschnürung an der Pt-Spitze durch eine Stromeinschnürung in der Durchbohrung eines Diaphragmas ersetzte. Klupathy wiederum nimmt an, daß die Joulesche Wärme nicht imstande ist, bei dem Stiftunterbrecher in den kurzen Zeiten eine Dampfblase zu erzeugen. Die dazu nötige Wärme soll ihren Grund in dem an der Übergangsstelle Pt-Schwefelsäure auftretenden Peltiereffekt haben. Für den Lochunterbrecher läßt Klupathy die Simonsche Theorie bestehen. Die Einseitigkeit des Stiftunterbrechers hat versch. Erklärungen gefunden. Simon glaubt diese Erscheinung durch eine sekundäre Wirkung des im Falle der neg. aktiven Elektrode elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoffs erklären zu können. Stark und Cassuto nehmen an, daß beim Stiftunterbrecher, wenn der Pt-Stift Kathode ist, ein Lichtbogen einsetzt, der den Pt-Stift zerstört und so den Unterbrechungsvorgang unmöglich macht. Klupathy endlich zieht auch hier den Peltiereffekt heran. Wenn der Pt-Stift Kathode ist, wird nach der Erscheinung des Peltiereffektes nicht Erwärmung, sondern Abkühlung eintreten und daher den Unterbrechervorgang aussetzen.

Diese versch. Theorien hat nun P. Ludewig[1] gegeneinander geprüft, und er findet, daß die Simonsche Theorie für den Lochunterbrecher gültig ist. Er zieht die Temp. und den Druck noch in Betracht und findet in Übereinstimmung mit der erweiterten Simonschen Theorie, daß die Unterbrechungszahl durch Temp-Erhöhung nur unwesentlich erhöht wird, daß dagegen die zu einer Unterbrechung erforderliche Wärmemenge mit steigender Temp. sinkt. Für den Stiftunterbrecher gilt die Simonsche Theorie nicht, da außer der reinen Wärmewirkung des Stromes an der aktiven Metallelektrode noch die elektrolytische Gasabscheidung hinzukommt. Die Klupathysche Theorie für den Stiftunterbrecher muß abgelehnt

1) Ann. Phys. (4) 25. 467.

Digitized by Google

werden, eine mathematische Behandlung des Prozesses läßt sich aber bisher nicht durchführen. Von den versch. Theorien über die Einseitigkeit des Stiftunterbrechers scheint die von Stark und Cassuto maßgebend zu sein. Die Unipolarität des Stiftunterbrechers ist also durch den im Falle der aktiven Kathode auftretenden Lichtbogen bedingt. Bei Benutzung der elektrolytischen Stromunterbrecher zum Betriebe von Induktionsapparaten tritt eine wesentliche, durch die Rückwirkung der sekundären Wicklung bedingte Veränderung der Stromkurven auf. Es zeigt sich, daß der Stiftunterbrecher gegenüber dem Lochunterbrecher eine wesentlich größere Schließungsinduktion hat, deren Auftreten für Röntgenzwecke schädlich ist.

Zu dieser Arbeit bringt F. Richarz[1] eine Prioritätsreklamation, nach der er und W. Ziegler die Erhitzung der einer kleinen Elektrode naheliegenden Fl-schichten bis zum Verdampfen zuerst zur Erklärung des elektrolytischen Stromunterbrechers herangezogen und die erforderlichen Berechnungen zuerst angestellt haben.

Elektrolyse.

Allgemeines. — Einen historischen Überblick über die Theorie der Elektrolyse gibt H. S. Carhart.[2]

In einer umfangreichen Abhandlung über die Elektrochemie des Lichtes vergleicht W. D. Bancroft[3] im Anschluß an Grotthus die Wirkung des Lichtes mit der des elektrischen Stromes, der die lichtempfindlichen Substanzen, die die aktiven Strahlen gleichzeitig absorbieren, zersetzt. Die Zersetzung schreitet nur dann weiter fort, wenn die Zers-produkte durch einen Depolarisator andauernd fortgeschafft werden. Bei der Oxydation von lichtempfindlichen Farbstoffen durch gasförmigen Sauerstoff ist z. B. dieser selbst der Depolarisator. In analoger Weise wirken die sensibilisierenden Farbstoffe bei der Belichtung von Silberchlorid, indem die absorbierenden Farbstoffe durch die Belichtung zum Reduktionsmittel gemacht werden, das die Zers-produkte des AgCl beseitigt. Freie Halogene sollen unter der Wirkung des Lichtes in einen pos. und einen neg. Bestandteil gespalten werden. Die sogenannten Halogenüberträger, wie $FeCl_3$, $AlCl_3$, $SnCl_4$ usw., wirken auf aromatische Kohlenwasserstoffe dadurch, daß sie primär in freies Halogen und halogenärmere Verbb. gespalten werden. Allerdings hat man bisher noch kein Aluminosalz

1) Ann. Phys. (4) **25**. 1022.
2) Chem. N. **97** 140, 151, 160.
3) J. Physic. Chem. **12**. 209, 318, 417.

Digitized by Google

nachweisen können. Doch wird das Auftreten einer derartigen Verb. in einer Unters. J. W. Turrentines[1] über umgekehrte Elektrolyse angedeutet. Hier wird gezeigt, daß man unter gewissen Bedingungen kathodisch oxydieren kann, während anodisch Wasserstoff auftritt. So soll bei der Elektrolyse von Natriumsulfat an einer Mg-Anode neben wenig Sauerstoff viel Wasserstoff abgeschieden werden. Zur Erklärung wird die intermediäre Bildung des Sulfates eines einwertigen Magnesiums Mg_2SO_4 angenommen, das sich dann mit Wasser nach der Gleichung $Mg_2SO_4 + 2H_2O = MgSO_4 + Mg(OH)_2 + H_2$ unter Wasserstoffentw. zersetzt. Eine ganz entsprechende Rk. soll sich auch an Aluminiumanoden abspielen, wobei das Auftreten von ein- und zweiwertigem Aluminium zur Erklärung herangezogen wird. Viel näher liegt doch aber wohl, eine Einwirkung der zum mindesten in geringen Mengen anodisch entstandenen Schwefelsäure auf die in Säuren leicht lsl. Anoden anzunehmen. Kathodische O_2-Entw. wird bei der Elektrolyse von $KMnO_4$ beobachtet, da der primär entw. H_2 auf das Permanganat unter O_2-Entw. einwirkt, wie schon V. Meyer gefunden hatte.

Von C. G. Schluederberg[2] rührt eine größere Anzahl von elektrolytischen Versuchen her, durch die er zeigen möchte, daß die chem. Wirkungen des Lichtes sich auch durch elektrolytische Rkk. erzielen lassen. Bei der Unters. der Chlorierung org. Verbb. stellte sich heraus, daß das elektrolytische Chlor sich anders verhält als bestrahltes Chlor. Die sogenannten Chlorüberträger schließen sich in ihrem Verhalten der einen von diesen beiden Chlorarten an. Die elektrolytische Chlorierung der Essigsäure gibt sehr schlechte Ausbeuten, während man beim Benzol in Ggw. einer gesättigten Lsg. von $ZnCl_2$ in Äther gute Resultate erzielt. Was die Chlorierung des Toluols anbetrifft, die auf elektrolytischem Wege nur wenig zufriedenstellend verläuft, so gibt Schluederberg zur Erklärung der Kern- und der Seitenkettensubstitution eine wenig begründete Erklärung, indem er im Toluol pos. und neg. Wasserstoff unterscheidet und annimmt, daß das Chlormolekül in ein pos. und ein neg. Atom diss. wird. Das pos. Chlor soll substituierend wirken, während das neg. mit Wasserstoff reagiert. Es zerfällt von den Chlorüberträgern z. B. PCl_5 in PCl_3 und zwei pos. Chloratome, die also wie belichtetes Chlor wirken. $FeCl_3$ hingegen liefert $FeCl_2$ und ein neg. Chloratom, das ganz anders wirkt.

---

1) J. Physic. Chem. **12**. 448.
2) Ib. **12**. 574.

Digitized by Google

Schluederberg untersucht dann die Rk. $Cu + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + 2\,FeSO_4$ zwischen 0° und 30° im Lichte und im Dunkeln, kann aber keine photochem. Beeinflussung innerhalb dieser Grenzen erkennen.

Bei der Elektrolyse von konz. H_2SO_4 wird Schwefel abgeschieden, der in bezug auf Lsl. und Kristallform dem durch Belichtung einer Lsg. von S in CS_2 erhaltenen Schwefel sehr ähnlich ist.

Die von Herschel untersuchte Einwirkung des Lichtes auf Ammoniumferricitrat, bei der sich in Ggw. von $K_3Fe(CN)_6$ Berlinerblau abscheidet, läßt sich auch mit Hilfe des elektrischen Stromes erreichen, da dieses Salz dabei in ein Reduktionsmittel verwandelt wird. Es wird noch eine Anzahl photoelektrischer Versuche beschrieben, bei der die Einwirkung des Lichtes auf Silberbromid- und Platinschwarzelektroden gezeigt wird. Schließlich wurden noch versch. fluoreszierende Substanzen der chem. und elektrischen Oxydation und Reduktion ausgesetzt, wodurch die Fluoreszenz zerstört wird. Im ersteren Falle kann die Fluoreszenz durch Belichtung wieder hervorgerufen werden. Lsgg. von Eosin z. B., die durch Zn und Natronlauge entfärbt waren, gingen im Sonnenlichte sofort wieder in gefärbte, fluoreszierende Verbb. über.

Einen hübschen Kunstgriff, um Quecksilber in geeigneter Form als Elektrode benutzen zu können, beschreibt J. Stübling.[1] Er füllt das Hg in ein feinmaschiges Sieb oder Netz aus nichtleitendem Material, durch dessen Poren und Maschen das Hg nicht hindurchläuft. Man kann derartige Hg-Elektroden als Kathoden über den Anoden anbringen, was häufig von Vorteil ist und sich z. B. gut bei der Darst. von NaOH aus NaCl anwenden läßt.

Coulometer. — Das leicht zu handhabende und dabei für praktische Zwecke genügend genaue Wagevoltameter von A. Wendler ist bereits[2] beschrieben worden.

Ein Silbermikrovoltameter geben E. Bose und F. Conrat[3] an. Über dasselbe ist ebenfalls schon berichtet worden.

Eine eingehende Unters. des Silbervoltameters rührt von F. E. Smith und seinen Mitarbeitern T. Mather und T. M. Lowry[4] her. Im ersten Teile werden die versch. Silbercoulometerformen miteinander verglichen, und zwar wurden große Platinkathodenschalen

1) Elch. Z. **15**. 31.
2) Jahrb. Elch. **15**. 36 (1908).
3) Z. f. Elektroch. **14**. 86; Jahrb. Elch. **15**. 36 (1908).
4) Proc. Roy. Soc. A. **80**. 77; Philos. Trans. A. **207**. 545; Electrician **60**. 403.

Digitized by Google

von ungefähr 500 ccm Inhalt und Silberanoden verwendet. Als Elektrolyt wurde eine 15 proz. Silbernitratlsg. in reinem Wasser verwendet. Mit der Rayleighschen Form (Fig. 23), bei der die Anode mit Fließpapier umhüllt ist, ergab sich als Mittel von 52 Bestimmungen 1,11827 mg Ag pro Coulomb mit einer mittleren Differenz von $24 \cdot 10^{-5}$ mg. Die von Richards vorgeschlagene Form (Fig. 24), bei der die Anode von einer Tonzelle umgeben ist, gab erst dann gleichmäßige Werte, als die Tonzelle durch Erhitzen von Spuren Säure befreit worden war. Das Äqu. des Ag ergab sich dann zu 1,11828 mg, in guter Übereinstimmung mit dem Rayleighschen Werte. Es wurden dann noch versch. Heberformen geprüft, z. B. Fig. 25. Auch hier ergab sich im Mittel der Wert 1,11827 mg.

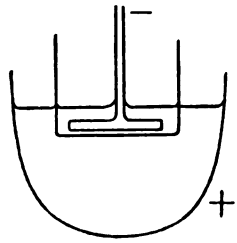


Fig. 23.

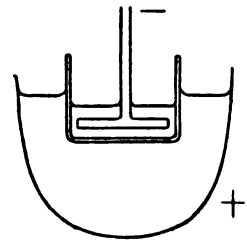


Fig. 24.

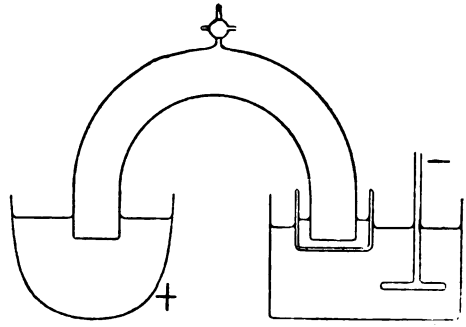


Fig. 25.

Demnach liefern diese versch. Coulometerformen bei genügender Sorgfalt identische Werte für das elektrochem. Äqu. des Silbers. Vom Gasdruck und von der Temp. ist dieser Wert unabhängig, außer daß bei hohen Tempp. das Fließpapier des Rayleighschen Coulometers mit $AgNO_3$ zu reagieren vermag und dann unregelmäßige Werte liefert. Im übrigen erwies sich bei dieser Form die Stromstärke zwischen 0,5 und 8 Amp. als einflußlos.

Das elektrochem. Äqu. des Silbers wurde zu 1,11827 mg Ag pro Coulomb (10^{-1} C. G. S.) bestimmt. Der wahrscheinliche Fehler beträgt 0,002 %.

Im zweiten Teile werden Unterss. über die Chemie des Silbervoltameters mitgeteilt. Wenn man Silbernitrat mit der erforderlichen Sorgfalt umkristallisiert, so erhält man stets ein Produkt von demselben Reinheitsgrade, so daß das daraus bestimmte Silberäqu. nicht mehr als 3 auf 100000 schwankt. Auf den Wert des Silberäqu. ist es, entgegen den Angaben von Nowak, Rodger und Watson,

Digitized by Google

Kahle, van Dijk u. a., ohne Einfluß, wenn die Lsg. auch schon früher elektrolysiert war. Das öfters vermutete Entstehen eines silberreicheren komplexen Salzes an der Anode konnte nicht bestätigt werden. Für das Silberäqu. erhält man zu hohe Werte, wenn der Elektrolyt durch Oxyd, Karbonat, Chlorid, Nitrit oder Hyponitrit verunreinigt ist, während Ggw. von Säure zu kleine Werte liefert. Es sind das wohl Stoffe, die in reinem Wasser schwerer lsl. sind als in $AgNO_3$-Lsg., und die sich daher an der Kathode ausscheiden müssen, wenn die Lsg. dort an $AgNO_3$ verarmt. Silberchlorat und Silberperchlorat geben zwar normale Niederschläge, sind aber schwieriger zu behandeln und bieten daher keine Vorteile vor dem Nitrat.

Zum Schluß wird darauf hingewiesen, daß die Elektrolytlsg. mit Filterpapier vielleicht etwas zu reagieren vermag und daß es daher angebracht ist, ein- und dieselbe Lsg. nur einmal zur Elektrolyse zu benutzen.

Die Smithschen Ergebnisse werden auch durch eine Unters. bestätigt, die W. Jaeger und H. v. Steinwehr[1] in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt haben. Sie untersuchten, ob beim Silbercoulometer die von Richards vorgeschlagene Tonzelle von Einfluß auf die abgeschiedene Menge Ag ist. Es ergab sich, daß ein Einfluß nicht festzustellen war. Auch die Ggw. eines Gases, vor allem des Sauerstoffes, übt keine Wirkung aus.

Im Anschluß hieran wurde die EMK von Weston-Elementen älterer Konstruktion kontrolliert und zu 1,01844 Volt bei 20° gegenüber 1,01849 Volt im Jahre 1898 gefunden. Die nach neueren Vorschriften mit Merkurosulfat hergestellten Elemente zeigten eine EMK von 1,01834 Volt bei 20°, während die Elemente des Physical Laboratory 1,01843 Volt aufwiesen.

Das elektrochem. Äqu. des Silbers war von F. und W. Kohlrausch[2] zu $0{,}011182_2$ und $0{,}011183_3$, im Mittel zu 0,011183 g Silber/C. G. S. bestimmt worden. Nachdem nun von versch. Seiten beim Silbervoltameter Anomalien aufgedeckt worden sind, die möglicherweise diesen Wert beeinflussen könnten, beschäftigt sich Friedr. Kohlrausch[3] mit der Frage, ob eine Korrektur mit Rücksicht auf die sogenannte Anodenfl. angebracht ist. Schon die alten Messungen waren, selbst im Vergleich mit den neueren anderer Forscher, äußerst sorgfältig durchgeführt und die beiden Ergebnisse waren mit dem

1) Z. f. Instrumentenkunde **28**. 327, 353.

2) Sitzungsb. Würzb. phys. med. Gesell. **9**. II (1884); Wied. Ann. **27**. 1 (1886).

3) Ann. Phys. (4) **26**. 580.

Digitized by Google

äußersten Aufwande von Vorsichtsmaßregeln gewonnen worden. Da die alten Voltameter noch erhalten waren, so konnten die Messungen mit Rücksicht auf die inzwischen bekannt gewordenen Anomalien des Ag-Voltameters wiederholt werden. Es wurden vier versch. Typen von Voltametern geprüft, wobei die schädlich wirkende Anodenfl. auf versch. Weise von der Kathode fern gehalten wurde. Im Becherglasvoltameter befinden sich zwei Silberbleche von etwa 10 ccm wirksamer Oberfläche. Das Kathodenblech steht in einem halbzylindrischen kleinen Glasbecher, der an seinem Stiel mit herausgehoben werden kann. Die spez. schwerere Anodenfl. bleibt außerhalb dieses Bechers, der also die Kathode so vor der Einwirkung der Anodenfl. schützt. Beim zweiten Voltametertypus befanden sich Kathode und Anode in versch. Bechergläsern, die durch einen Heber miteinander verbunden waren, so daß auch hier ein Herandringen der Anodenfl. an die Kathode von vornherein ausgeschlossen war. Es waren ferner Tiegelvoltameter benutzt worden, ein Pt-Tiegel, in dem ein Ag-Stab als Anode stand. Um das Herabfallen von Anodenstaub zu verhindern, befand sich unter der Ag-Anode ein fingerhutförmiges Glasbecherchen, welches also die Anodenfl. aufnahm. Außer diesem kleineren Tiegelvoltameter wurde zum Vergleich noch ein solches von größeren Abmessungen benutzt. Zum Gebrauch der Tiegelvoltameter diente folgende Einrichtung. Auf einer Ebonitfußplatte, die zugleich den Anodenhalter trägt, ist eine Kupferplatte befestigt. Von dieser wird der Strom ohne Klemmung dem Tiegel mittels dreier abgerundeter und platinierter radialer, nach außen etwas ansteigender Rippen zugeführt, auf denen der Tiegel steht. Diese Verb. durch drei belastete Berührungsstellen ist, weil der Tiegelboden eine reine Pt-Fläche darstellt, merklich widerstandsfrei. Auf dem in gewöhnlicher Weise verstellbaren Stiel der Anode sitzt, ebenfalls verschiebbar, eine Glocke aus hochpoliertem, also leicht sauber zu erhaltendem Cu-Blech, welche als Schutz gegen Staub und Licht über den Tiegel gesenkt werden kann. Als Anode diente in den großen Tiegeln ein ursprünglich 24 g wiegender Ag-Klotz mit eingeschraubtem Pt-Draht, über den eine Glaskapillare geschoben war; in den kleinen Tiegeln wie früher ein 4,5 mm dicker Ag-Stab. Nach vollzogener Elektrolyse lüftet man die Glocke, nimmt zunächst mit einer Pipette langsam soviel von der äußeren klaren Lsg. weg, daß die Oberfläche des Schutzbechers frei geworden ist, hebt jetzt die Anode und schließlich den Schutzbecher an einem seiner drei Stiele heraus. Das ausgeschiedene Ag wurde nach den für das Deutsche Reich bestehenden Vorschriften ausgewaschen. Dann wurden die

Digitized by Google

Kathoden etwa 25 Minuten lang auf 240 bis 250° erwärmt und gewogen.

Die Lsgg. waren 20 proz., in zwei Fällen wurden bereits gebrauchte Lsgg. benutzt. Die Stromstärke betrug etwa $^1/_4$, in einem Falle $^1/_3$ Amp. Meist wurden vier Voltameter gleichzeitig eingeschaltet, sorgfältig voneinander isoliert. Die ausgeschiedenen Ag-Mengen dieser Voltameter weichen vom Mittelwerte etwas ab. Im Mittel ergeben sich, in Bruchteilen der Gesamtniederschläge, die folgenden Überschüsse in den einzelnen Voltameterformen über den jeweiligen Mittelwert:

Große Tiegel; da ein systematischer Unterschied zwischen ihnen nicht zu erkennen ist, alle zusammen; neun Versuche	$-0{,}0_4 2$
kleine Tiegel; sieben Versuche	$+0{,}0_4 2$
Hebervoltameter; zwei Versuche	$+0{,}0_4 8$
einfaches Becherglas; ein Versuch	$-0{,}0_4 3$.

Kein von allen Zahlen erreicht ein Hundertstel Proz. Es bleibt also von seiten eines Einflusses von Anodenprodukten an dem alten Wert 0,011183 nichts Merkliches zu korrigieren.

Die fundamentale Frage, ob das Faraday-Webersche elektrochem. Äqu., der Quotient aus Ionenäqu. und der an dieses gebundenen Elektrizitätsmenge, eine unveränderliche Naturkonst. ist oder von der Stromdichte, von der Wertigkeit der Ionen und von der Temp. abhängt, ist für die beiden ersten Faktoren dahin beantwortet worden, daß diese ohne Einfluß sind, soweit unsere Hilfsmittel eine Prüfung zulassen. Fr. Kohlrausch und R. H. Weber[1] suchen nun auch den Einfluß der Temp. auf das elektrochem. Äqu. festzustellen. Die Beobachtungen bezogen sich nicht auf Elektroden, sondern auf die Übergangsstelle eines Stromes zwischen ungleich warmen Strecken einer Lsg. Eine solche Stelle wirkt für die Differenz der auf der warmen und der kalten Seite mit dem Strom wandernden Ionen ähnlich wie eine Elektrode. Ein beiderseitiger Unterschied des elektrochem Äqu. E muß sich im Freiwerden eines Ions äußern, nämlich des pos., falls E in der Stromrichtung abnimmt, und umgekehrt. Das Abscheiden ist hier aber nicht mit einem Freiwerden von Elektrizität verbunden; die vermöge eines Wechsels von E überflüssig werdenden wandernden Körper würden als gewöhnliche Massen abgeschieden werden.

1) Ann. Phys. (4) **26**. 409; Verh. d. Deutsch. Physikal. Gesell. **9**. 681 (1907).

Digitized by Google

Der App. bestand aus einem U-Rohr aus Borosilikatglas, welches mit einer rasch erstarrenden Lsg. von Salz, Arrowroot und Farbindikator beschickt und mit dem unteren Teile in Eis gestellt wurde. Der obere Teil erwärmte sich durch den elektrolysierenden Strom, der mittels zweier Pt-Elektroden zugeführt wurde. Es wurden $NaNO_3$, $NaClO_3$ und KBr mit Lackmus, KJ mit Stärke elektrolysiert. An den Temp-grenzen hätte sich bei Abhängigkeit des elektrochem. Äqu. von der Temp. saure bzw. alkalische Rk. bzw bei KJ das Auftreten von J zeigen müssen. Aus ihren Versuchen folgern Kohlrausch und Weber, daß der relative Temp-koeff. des elektrochem. Äqu. auf 1°, im Mittel zwischen 10° und 70°, höchstens beträgt: 1. gemäß den mit Lackmus gesuchten, aber nicht gefundenen sauren und alkalischen Rkk. in $NaNO_3$ $0{,}6 \cdot 10^{-6}$, $NaClO_3$ $0{,}8 \cdot 10^{-6}$, KBr 0,6 (bzw. 0,4) $\cdot 10^{-6}$, überall weniger als $1 \cdot 10^{-6}$. 2. Bei den Versuchen mit KJ konnte, wegen der empfindlicheren Rk. auf Jodstärke, die obere Grenze kleiner als 10^{-7} bestimmt werden.

Die Verwendung der Nernstschen Mikrowage zur Bestimmung elch. Äquu. wird von O. Brill und Clare de Brereton Evans[1] vorgeschlagen. Sie erhalten durch Elektrolyse von Metallsalzlsgg., die nur $^1/_2$ bis $^1/_3$ mg Metall enthielten, für Cu den Äqu-wert 31,95, für Sb 40,9. Erwähnenswert ist, daß sie der salzsauren Lsg. des $SbCl_3$ zur Erzielung dichter, festhaftender Niederschläge eine Spur Gelatine hinzufügten. Die Vff. glauben, daß ihr Verfahren für die sehr seltenen Metalle von Bedeutung sein könnte.

Ein möglichst genaues Gascoulometer hat R. A. Lehfeldt[2] herzustellen versucht. Er benutzt als Elektrolysiergefäß ein umgekehrtes Probierglas, das unten mit einem Gummistopfen verschlossen ist, durch den die Elektroden hinduchgehen. Die entw. Gase treten oben durch eine Kapillare in eine Gasmeßvorrichtung über und werden durch Wiegen des verdrängten Quecksilbers bestimmt. Von den versch. Elektrolyten erwiesen sich nur Na_2SO_4 und $Na_2Cr_2O_7$ als brauchbar, da die übrigen Stoffe: H_2SO_4, NaOH, $Na_2S_2O_3$, Na_2HPO_4, Na_2CrO_4, KJ, $Na_2C_2O_4$, Na_2HAsO_4, $NaNO_3$ und $NaClO_3$ zu geringe Gasausbeuten ergaben. Bei den endgültigen Versuchen, bei denen vor allem Temp-schwankungen auszuschalten waren, und bei denen der von Akkk. gelieferte Strom auf ein Westonelement von der EMK $1{,}01830 - 0{,}0000345\,(t-17) - 0{,}00000066\,(t-17)^2$ bezogen wurde, ergab sich als Mittelwert 0,17394 ccm Gas pro Coulomb mit

1) Proc. Chem. Soc. **24**. 185; J. Chem. Soc. **93**. 1442.
2) Phil. Mag. [6] **15**. 614.

Digitized by Google

einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0,000 01. Daraus folgt die Faradaysche Konst. zu 96590 Coulomb pro Mol und das elch. Äqu. des Silbers zu 1,1171 mg Ag pro Coulomb, also etwas kleiner als die Zahlen von Kohlrausch und von Rayleigh.

Das Faradaysche Gesetz, das bei wäss. Lsgg. in sorgfältigster Weise bestätigt worden ist, gilt auch nach Fr. Haber[1] beim Stromdurchgang durch heißes Porzellan. Er benutzte als Elektrolyten unglasiertes Porzellan in Form von Roseschen Tiegeln, während die Elektroden aus geschmolzenem Zinn bestanden. Der Innenraum diente als Kathodenraum. Die Versuche wurden von A. Rieff und P. Vogt bei 800 bis 1000° ausgeführt. Schon bei 330° ließ sich ein deutliches Leitv. des Porzellans erkennen. Die Elektrolyse wurde aber erst bei 800° begonnen. Alsdann gingen bei einer Spannung von 55 Volt 15 bis 20 Milliamp. durch den Tiegel bei einer Stromdichte von anfänglich 4,5 Millamp. Später sank die Stromdichte, so daß die Spannung erhöht werden mußte. Nach 8 bis 10 Stunden wurde die Elektrolyse unterbrochen, der kathodische Zinnkuchen herausgehoben und analysiert. Aus der Menge der nun vorgefundenen Metalle wurde dann die hindurchgegangene Strommenge berechnet. Es sei ein Versuch, allerdings einer der besten, wiedergegeben.

Angewandt 5,74 g Sn als Kathode; Temp.: 800 bis 900°. Ag im Coulometer: 93,3 mg.

Substanz	mg	Coulombs pro mg	Ber.: Coulombs
Al_2O_3	1,88	5,67	10,66
Fe_2O_3	2,99	3,63	10,85
CaO	3,5	3,45	12,08
$Mg_2P_2O_7$	7,8	1,73	13,49
KCl	11,5	1,29	14,84
NaCl	13,6	1,65	22.44
			84,36
		gefunden Coul.	83,45
		Abweichung	+ 1‰.

Haber schreibt mit Recht: „Wer mit den Schwierigkeiten vertraut ist, welche die chem. Analyse von Silikaten und von Legierungen mit zahlreichen Einzelbestandteilen bietet, wird die Übereinstimmung der im vorstehenden geschilderten Versuchsergebnisse mit den nach dem Faradayschen Gesetze bei elektrolytischer Leitung des Porzellans erwarteten Werten ausgezeichnet finden. Das rein

1) Z. anorg. Chem. **57**. 154; Jahrb. Elch. **15**. 366 (1908).

Digitized by Google

elektrolytische Leitv. des Porzellans darf danach als sichergestellt bezeichnet werden."

Zersetzungsspannung. — Um die Natur der Ionen in den Alkalialkoholatlsgg. kennen zu lernen, haben G. Carrara und Bringhenti[1] die Zers-spannungen des Na-Methylats, -Äthylats und -Propylats in ihren entsprechenden Alkoholen aufgenommen, und zwar wurden sowohl die anodischen wie auch die kathodischen Potentiale gegen 0,1 n Kalomelelektrode gemessen. Beim Methylat und Äthylat wurde ein scharfer anodischer Zers-punkt bei 0,32 bis 0,34 Volt gefunden, und dies dürfte wohl der Entladung des CH_3O'- bzw. C_2H_5O'-Ions entsprechen. Außerdem wurde noch ein zweiter anodischer Zers-punkt bei 0,65 Volt beobachtet, der aber wohl Verunreinigungen zuzuschreiben ist. Das Na-Propylat in Propylalkohol zeigte keinen scharfen Zers-punkt.

Beim Na-Methylat und -Äthylat wurden scharfe kathodische Zers-punkte bei 1,22 Volt gefunden, die der Enladung des Na-Ions zugeschrieben werden müssen. Beim Na-Propylat liegt dieser Punkt bei 1,34 Volt.

Bei Ggw. von Wasser liegen die anodischen Zers-punkte zwischen denjenigen des OH-Ions und der CH_3O'- bzw. C_2H_5O'-Ionen.

Die Zers-spannung des LiCl in Pyridin und in Aceton haben H. E. Patten und W. R. Mott[2] untersucht, nachdem sie schon früher Äthylalkohol als Lsg-mittel benutzt hatten. Aus reinem und absolut wasserfreiem Pyridin läßt sich LiCl mit einer Stromdichte von weniger als 0,001 Amp. pro qcm bei 25° an Pt-Kathoden gut elektrolysieren. Stromausbeute gleich 25%, Zers-spannung 4 Volt. Durch geringe Mengen Wasser wird die Elektrolyse verhindert. Auch aus Aceton läßt sich Li elektrolytisch gewinnen. Die kathodische Polarisation beträgt hier ebenso wie in Pyridinlsgg. 2,60 Volt. Es lassen sich aber bedeutend größere Stromdichten anwenden. Der Einfluß des Wassers ist hier nicht so störend, da sich bei größeren Wassermengen zwei Schichten bilden, zwischen denen sich das Lithiumchlorid verteilt.

Die Zers-spannung des geschmolzenen $CaCl_2$ beträgt nach K. Arndt und K. Willner[4] bei 800° 3,24 Volt, während für $SrCl_2$ der Wert 3,40 Volt bei 880° gefunden wurde, die Zers-spannung des $BaCl_2$ liegt höher als 3,3 Volt.

1) Gaz. chim. **38**. I, 698.
2) J. Physic. Chem. **12**. 49.
3) Jahrb. Elch. **11**. 484 (1904).
4) Z. f. Elektroch. **14**. 216.

Digitized by Google

Vorgänge an der Anode. — Über die erstaunlichen Schlußfolgerungen, die E. Doumer aus seinen Versuchen über die anodischen Zers-produkte der Salzsäure gezogen hat, ist bereits[1] berichtet worden, ebenso über die Klarstellung durch Th. Guilloz.

Eine, wie es scheint, recht empfehlenswerte Methode zur Darst. reinster Platinchlorwasserstoffsäure durch anodische Auflösung von Platinschwarz in konz. Salzsäure gibt H. C. P. Weber.[2] In einem besonders konstruierten Elektrolysierapp. wird reinstes Platinschwarz mit konz. Salzsäure überschichtet und durch einen Strom von 8 bis 10 Amp. bei 120 Volt Spannung anodisch aufgelöst. Die so entstandene Lsg. von H_2PtCl_6 fließt kontinuierlich ab, während oben konz. Salzsäure nachströmt. In $1^1/_2$ Stunden konnten so 64 g Platin mit fast der theoretischen Stromausbeute gelöst werden.

A. Gutbier[3] hat beobachtet, daß sich ein Peroxyd des Wismuts am reichlichsten bei der Elektrolyse einer Lsg. von 20 g Bi in 200 g HNO_3 vom spez. Gewichte 1,4 bildet, wenn diese Lsg. mit Wasser, das in 2 Litern 300 ccm konz. Ammoniak enthielt, auf 1500 ccm verd. war. Bei einer Stromdichte von 0,010 bis 0,015 Amp. pro qcm trat anodisch ein bronzefarbiger Beschlag auf, der beim allmählichen Verdünnen in ein amorphes hellbraunes Pulver überging. Dieses Pulver bestand aus 97,93% Bi_2O_3 und ca. 2% aktivem Sauerstoff.

Im Anschluß an eine Unters. von E. Müller und F. Spitzer[4] über die elektrolytische Oxydation von Kupfer hat sich auch F. Schmiedt[5] diesem Problem unter etwas veränderten Arbeitsbedingungen zugewandt. Er findet, daß sich anodisch neben Kupferoxyd und Superoxyden wahrscheinlich auch etwas Oxydul bildet, das sich dann mit dem ebenfalls entstandenen Wasserstoffsuperoxyd umsetzen soll. Das Superoxyd entsteht hauptsächlich so lange, als die Temp. noch niedrig ist.

Obwohl über die versch. Oxyde des Silbers schon recht viele Unterss. angestellt worden sind, ist die Zus. dieser Silbersauerstoffverbb. zum Teil noch recht unsicher, wie denn bisher über die versch. Oxyde noch recht große Unklarheit herrscht. Deshalb haben R. Luther und F. Pokorny[6] diese Oxyde darzustellen versucht und

1) Jahrb. Elch. **15**. 347 (1908).
2) J. Am. Chem. Soc. **30**. 29.
3) Sitzungsber. Physik.-Mediz. Sozietät Erlangen **39**. 172.
4) Jahrb. Elch. **14**. 364 (1907).
5) Elch. Z. **15**. 53.
6) Z. anorg. Chem. **57**. 291; Jahrb. Elch. **15**. 397 (1908).

Digitized by Google

miteinander verglichen. Sie finden, daß bei der anodischen Oxydation des metallischen Ag in alkalischer Lsg. zunächst quantitativ und umkehrbar das Oxyd Ag_2O entsteht, das dann weiter zu AgO oxydiert wird. AgO läßt sich in alkalischer Lsg. nicht weiter oxydieren. Die anodische Oxydation von Ag oder von Ag_2O in alkalischer Lsg. scheint zurzeit der beste Weg zu sein, um zu dem „normalen" Silberoxyd AgO zu gelangen. Das Wöhlersche Silberperoxyd ist im wesentlichen identisch mit den Mulderschen „Peroxydsalzen". Allen scheint ein Silberperoxyd Ag_2O_3 zugrunde zu liegen. Ag_2O_3 wird in alkalischer Lsg. kathodisch zuerst zu AgO reduziert, dieses über Ag_2O dann zu metallischem Ag. In saurer Lsg. wird Ag_2O_3 kathodisch zu $Ag^{\cdot}$ reduziert und entsteht anodisch aus $Ag^{\cdot}$. AgO und Ag_2O_3 sind vermutlich die Oxyde des zwei- und dreiwertigen Silbers. Luther und Pokorny haben bei dieser Unters. noch eine Reihe EMKK gemessen, die sich auf H_2 in derselben Lsg. beziehen:

$$Ag, Ag_2O \quad -H_2 + 1{,}172 \text{ Volt } (25{,}0^0)$$
$$AgO, Ag_2O \quad -H_2 + 1{,}40 \quad „$$
$$Ag_2O_3, AgO \quad -H_2 + 1{,}57 \quad „$$

Diese Werte sind vom Alkalititer unabhängig.

$$Pt, Ag_2O_3, Ag_2SO_4 \text{ ges., } 0{,}5 \frac{H_2SO_4}{2}, H_2 + 1{,}74 \text{ Volt } (25{,}0^0).$$

Dasselbe berechnet $+ 1{,}70$.

Der Lewissche Wert[1] der Knallgaskette muß von 1,217 Volt auf 1,221 Volt erhöht werden.

Es wurden ferner noch folgende EMKK gemessen:

$$+Hg, HgO, n\text{-}NaOH, H_2 - \ldots = 0{,}962 \text{ Volt } (25^0)$$
$$+Hg, Hg_2SO_4, 0{,}5 \frac{H_2SO_4}{2}, H_4 - \ldots = 0{,}744 \quad „$$
$$+Hg, Hg_2SO_4, 0{,}5 \frac{H_2SO_4}{2}, {}^1/_2 \text{ ges. } KCl, n\text{-}KCl, HgCl, Hg = 0{,}386 \text{ Volt } (25^0)$$
$$+Hg, Hg_2SO_4, 0{,}5 \frac{H_2SO_4}{2}, \text{ges. } KCl, n\text{-}KCl, HgCl, Hg = 0{,}394 \text{ Volt } (25^0)$$
$$+Ag, 0{,}1\ AgNO_3, n\text{-}KNO_3, 0{,}5 \frac{H_2SO_4}{2}, Ag_2SO_4 \text{ ges., } Ag - = 0{,}046 \text{ Volt } (18^0).$$

C. Marie veröffentlicht seine bereits referierten[1] Unterss. über die Oxydierbarkeit des Platins noch einmal.[2]

---

1) Jahrb. Elch. **14**. 358 (1907).
2) J. chim.-phys. **6**. 596.

Digitized by Google

Die eigentümliche, stark oxydierende Wirkung des Fluorions hat A. Coppadoro[1] zur Darst. von Perstannaten benutzen wollen, ohne daß es ihm aber gelungen ist, die gesuchte Verb. $X_2Sn_2O_6$, die aus Stannatlsgg. nach dem Schema $2XSnO_3' + 2\oplus = X_2Sn_2O_6$ entstehen sollte, mit Sicherheit nachzuweisen oder gar zu isolieren.

Nach Fr. C. Mathers[2] läßt sich Selensäure elektrolytisch darstellen.

Läßt man durch kaltes Wasser, in welches eine Al-Anode taucht, einen elektrischen Strom hindurchgehen, so kann man nach H. T. Barnes und G. W. Shearer[3] deutlich H_2O_2 nachweisen, während dies bei Anwendung einer Al-Kathode nicht möglich war. Ähnlich wie Al scheinen sich auch Mg, Fe und Zn zu verhalten.

Um die Konstitution der schon von Curry[4] thermoanalytisch studierten Aluminiumbronzen weiter aufzuklären, hat W. P. Rowland[5] den anodischen Angriff dieser Bronzen untersucht und gefunden, daß die bei 500° abgeschreckten Legierungen fünf Gefügebestandteile aufweisen, vier feste Lsgg. und die chem. Verb. $CuAl_2$. Die anodischen Auflsg-versuche in den verschiedensten Elektrolyten zeigten, daß die Al-reichsten Legierungen in den meisten Lsgg., abgesehen von Chloriden, Nitraten und organischen Säuren, die Tendenz haben, unlösbar zu werden, indem sich eine dünne Haut von Al_2O_3 bildet. Je widerstandsfähiger aber diese Legierungen gegen den anodischen Angriff sind, desto schlechter sind ihre sonstigen physik. Eigenschaften.

In Fortsetzung einer früheren Arbeit[6] über die anodische Korrosion des Messings haben A. T. Lincoln und G. C. Bartells jun.[7] den anodischen Angriff versch. Messingsorten in synthetischem Meerwasser untersucht. Die Anode rotierte in einer Zelle, durch die 6 bis 7 Stunden lang ein elektrischer Strom von 0,03 Amp. geschickt wurde. Mit dem Cu-Gehalte des Messings nimmt auch die Menge des Korrosionsproduktes ab, um von 53% Cu ab konstant zu bleiben, da hier fast nur reines Zn als Korrosionsprodukt auftritt. Bis zum Auftreten der festen γ-Lsg., von wo ab Cu nicht mehr in Lsg. geht, ist der Cu-Gehalt des Korrosionsproduktes derselbe wie im angewandten Messing.

---

1) Gaz. chim. **38**. I, 489.
2) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1374.
3) J. Physic. Chem. **12**. 155.
4) Jahrb. Elch. **14**. 57 (1907).
5) J. Physic. Chem. **12**. 180.
6) Jahrb. Elch. **1** 361 (1907). 7) J. Physic. Chem. **12**. 550.

Digitized by Google

Vorgänge an der Kathode. — Um versch. Borate darzustellen, haben M. G. Levi und S. Castellani[1] Borsäurelsgg., die durch ein Diaphragma von der Anode getrennt waren, mit Kathoden aus dem betreffenden Metall elektrolysiert. Schwermetallborate ließen sich allerdings so nicht darstellen. Bei Ggw. von $CaCl_2$, $SrCl_2$ oder $BaCl_2$ konnten aber Abschh. von der Zus. $MeO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ erhalten werden, wo Me eins der Erdalkalimetalle ist.

Nachdem Chilesotti[2] früher die elektrolytische Reduktion der Molybdänsäure eingehend untersucht hat, bringen jetzt F. Förster und E. Diethelm[3] eine umfangreiche und sorgfältige Unters. über die elektrolytische Reduktion von Titansulfatlsgg. Die elekrolytische Reduktion des Sulfats des vierwertigen Titans führt in wäss. Lsg. nur zum dreiwertigen Titan, wie ähnliches für das Chlorid schon bekannt ist. Der Verlauf dieses Reduktionsvorganges wird vom Kathodenmaterial stark beeinflußt. Aus Pb und Cu ist die Stromausbeute erheblich besser als aus glattem Pt. In allen diesen Fällen wird die Reduktion vollständig. Aus platiniertem Pt aber kann sie, je nach der Zus. des Elektrolyten, unvollständig bleiben, trotzdem die Stromausbeute aus platinierter Kathode sehr gut ist. Zur Erklärung des Verhaltens der Titansulfatlsgg. am platiniertem Pt muß man annehmen, daß das Gleichgewichtspotential der hochreduzierten Titanlsg. über demjenigen des Wasserstoffs gegen die gleiche Lg. liegt. Dann müßte eine solche Lsg. an platiniertem Pt von selbst aus dem Wasser H_2 entw. und sich wieder oxydieren. Bei der Elektrolyse wäre nach Überschreitung des Wasserstoffpotentials ein stationärer Zustand zu erwarten, in welchem gleich viel Titanisulfat vom Strom reduziert wird, wie sich Titanosulfat am platinierten Pt wieder zersetzt. Diese Annahme wird auch durch Bestimmung des elektromotorischen Verhaltens von Titano-Titanilsgg. bestätigt. Das Gleichgewicht $Ti^{\cdots\cdot} + H = Ti^{\cdots} + H^{\cdot}$ vermag sich an platiniertem Pt unter Aufnahme bzw. Abgabe von Wasserstoff von beiden Seiten her einzustellen. Für die ohne Entw. gasförmigen Wasserstoffs verlaufende Reduktion des Titansulfats sind die Kathodenpotentiale und ihre Änderungen mit der Stromdichte an den versch. Elektrodenmaterialien sehr wechselnd. Die Stromdichte-Potentialkurve steigt am platinierten Pt viel steiler als am glatten Pt. Für Pb- und Cu-Kathoden ist die Kurve stark nach der Seite der kathodischen Potentiale verschoben. Hiernach ist die Gschw. der elektro-

1) Atti R. Accad. dei Lincei [5] **17**. II, 613.
2) Z. f. Elektoch. **12**. 146, 174, 197 (1906). Jahrb. Elch. **13**. 434 (1906).
3) Z. physik. Chem. **62**. 129.

Digitized by Google

lytischen Reduktion des Titansulfats am glatten Pt viel kleiner als am platinierten. Eine stärkere H_2-Beladung des ersteren verhindert sie noch mehr. An Pb-Kathoden ist nachweislich elektrolytisch abgeschiedenes, fein verteiltes Pb, an Cu-Kathoden vermutlich eine Cu-H_2-Legierung von beträchtlicher freier Energie das reduzierend Wirksame. Der Einfluß des Kathodenmaterials auf die Reduktion des Titansulfats und ebenso der von Chilesotti studierte auf die Reduktion der Molybdänsäure ist ein ganz ähnlicher wie auf solche elektrolytischer Reduktionen, welche unter Änderung des H_2- oder O_2-Gehaltes des zu reduzierenden Stoffes vor sich gehen. Es ist wahrscheinlich, daß die unter Ladungsänderung vor sich gehenden elektrolytischen Reduktionen auf sekundärer Wirkung des primär in der Kathodenfläche abgeschiedenen Wasserstoffes bzw. des vom Strom immer wieder gefällten Elektrodenmetalles beruhen, und daß einfache Ladungsübergänge wie $M^{(n+1)}\oplus + \ominus \rightarrow M^n\oplus$ gewöhnlich nicht stattfinden. Gegen die Möglichkeit eines Vorganges im Sinne dieser Gleichung hat übrigens schon Nernst vor Jahren grundsätzliche Bedenken erhoben. Denn ein solcher Vorgang würde mit dem Faradayschen Gesetze insofern nicht im Einklang stehen, als dabei ein Übergang von elektrischen Ladungen vom Elektrolyten zur Elektrode ohne gleichzeitigen Übergang wägbarer Masse angenommen wird.

Um zu Salzen des sehr leicht oxydablen dreiwertigen Urans zu gelangen, haben A. Rosenheim und H. Loebel[1] eine 15 proz. Lsg. von UO_3 in Salzsäure vom spez. Gewicht 1,12 in einem besondern App. über einer Hg-Kathode elektrolytisch reduziert, während sich die Anode in einer porösen Tonzelle befand. Bei Anwendung von 110 Volt und 1,5 bis 2 Amp. wird, während durch den App. CO_2 geleitet wird, die gelbe Uranlsg. grün und bei guter Eiskühlung bräunlich. Von Wichtigkeit ist, daß Hg-Ionen die Reduktion neg. katalytisch beeinflussen. Durch Zusatz von konz. H_2SO_4 kann man aus den Lsgg. ein Sulfat des dreiwertigen Urans gewinnen.

Gegen die im Vorjahre referierte Arbeit von J. Tafel und H. Kahl[2] über die Elektroreduktion des Hydroxylamins, die sich auch in kritischer Weise mit einer Unters. von O. Flaschner[3] beschäftigt hatte, wenden sich V. Rothmund und O. Flaschner.[4] Sie weisen darauf hin, daß es sich nicht um eine Nachprüfung der von Tafel über den Weg der Reduktion der HNO_3 an Cu-Kathoden

1) Z. anorg. Chem. **57**. 234.
2) Jahrb. Elch. **14**. 353 (1907).
3) Ib. **14**. 353 (1907).
4) Z. anorg Chem. **58**. 183.

Digitized by Google

aufgestellten Hypothese gehandelt habe, sondern darum, in einem Falle, bei dem die chem. Seite im wesentlichen klargestellt schien, den Einfluß des Kathodenmaterials und der Spannung näher zu untersuchen. Das Ergebnis von O. Flaschner, daß Hydroxylamin an Cu-Kathoden bis zum NH_3 reduziert werden kann, haben auch Tafel und Kahl, und ferner H. E. Patten[1] bestätigt.

Zur Darst. von Elektrolyteisen hat R. Amberg[2] folgende Anordnung benutzt. Eine Steinzeugwanne von 480 × 310 mm Umfang und 310 mm Tiefe war mit 30 l Elektrolyt gefüllt. In der Mitte befanden sich als Anoden zwei Stangen Kruppschen Flußeisens von 50 × 50 mm Querschnitt mit eingeschraubten Stromzuleitungen, an beiden Seiten je ein Kathodenblech mit je 600 qcm einseitiger eintauchender Fläche. Zwischen Anoden und Kathoden befand sich ein Flügelrührer von 160 Touren. Zur Verhinderung der Oxydation des Elektrolyten, der 15 bis 45 g Fe in Form von Sulfat enthielt, wurde eine Schicht Paraffinöl darauf gegossen. Der Elektrolyt wurde durch Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ besser leitend gemacht oder auch direkt aus Mohrschem Salze dargestellt. Bei einer Stromdichte von 0,2 bis 0,65 Amp. pro qdcm an der Kathode betrug die Badspannung 2,5 bis 6 Volt, der Aufwand pro kg Fe 3 bis 5 KW-Stdd. Die Anoden waren von Leinwandbeuteln zum Auffangen des Anodenschlammes umgeben. Das erhaltene Metall war nicht ganz gleichmäßig. Die reinsten Fraktionen besaßen nach Entfernung des H_2 einen Fe-Gehalt von über 99,9 %. Aus den Versuchsergebnissen ist zu folgern, daß man bei hoher Stromdichte noch kräftiger rühren oder aber bei ruhendem Elektrolyten mit geringer Stromdichte arbeiten muß.

Um chem. sehr reaktionsfähiges Silber zu erhalten, elektrolysiert N. Tananajew[3] eine Lsg. von 1,5 % $AgNO_3$ und 1 % HNO_3 bei 40° zwischen Pt-Elektroden mit 8 Volt. Die Kathode steht in einem porösen Tonzylinder. Das Silber scheidet sich in schwammiger Form ab.

A. Brochet[4] hat Alkalichloridlsgg. ohne Diaphragmen elektrolysiert und dabei die Wirkung der Anwesenheit einiger Metalle und Oxyde untersucht. Die Oxyde des Zn, Al und Cr verhindern die Chloratbildung nicht, wohl aber die Oxyde des Ni und Co, indem diese das intermediär auftretende Hypochlorit katalytisch zersetzen. An Stelle von Ni-Elektroden ist daher die Anwendung von Zn-Elektroden in alkalischer Lsg. zu empfehlen.

1) Ref. in der Chem. Z. **1908**. 44; vgl. auch J. Tafel, hierselbst S. 135.
2) Z. f. Elektroch. **14**. 326.
3) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 197. 4) Bull. soc. chim [4] **3**. 532.

Digitized by Google

Um das Brüchigwerden des elektrolytischen Zinkniederschlages aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lsg. zu vermeiden, ist starke Bewegung des Elektrolyten erforderlich. R. Goldschmidt[1] erreicht dies auf etwas umständliche Weise, indem er den Elektrolyten mit Hilfe eines Pumpwerks über eine geneigte Fläche zirkulieren läßt. Ein energisches Rührwerk oder eine rotierende Kathode hätte denselben Zweck in einfacherer Weise erfüllt.

W. Neminski und W. Plotnikow[2] haben die Additionsprodukte des $AlBr_3$ mit Benzol und Toluol, $AlBr_3 \cdot 3C_6H_6$ und $AlBr_3 \cdot 3C_7H_8$ elektrolysiert. An der Kathode schieden sich reines Benzol und Toluol aus, und zwar drei Moleküle als elektrochem. Äqu. An der Anode wird Brom abgeschieden, das sofort substituierend unter Entstehung von HBr wirkt. Die spez. Leitf. der Additionsverbb. beträgt 0,01 reziproke Ohm.

Elektroanalytische Methoden.

Mit ruhenden Elektroden. — Um auch solche Lsgg. analysieren zu können, welche schlecht und lose haftende Niederschläge liefern, schlagen F. A. Gooch und F. B. Beyer[3] die Anwendung des Filtertiegels vor. Ein Platinfiltertiegel, dessen Boden mit Asbest und Platinstückchen bedeckt ist, dient als Kathode. Um genügend Fl. verwenden zu können, wird auf den Tiegel mittels eines dichtenden Gummiringes noch ein Glasstutzen aufgesetzt, in den die andere Elektrode hineinragt. Während der Elektrolyse wird über den porösen Boden des Tiegels ein dichter Untersatz gestreift, der das Durchlaufen der Lsg. verhindert und erst beim Absaugen entfernt wird. Die Vff. modifizieren ihr Verfahren nach Bedarf. Die Beleganalysen sind gut.

Um endlich einmal die vielumstrittene Frage zu lösen, wie man Ni am besten auf elektrolytischem Wege abscheidet, hat A. Schumann[4] die versch. Verfahren durchprobiert. Das Ammoniakverfahren von Fresenius und Bergmann erwies sich in Übereinstimmung mit Thiel und Windelschmidt[5] als absolut einwandsfrei, während das Oxalatverfahren von Classen infolge der C-Ausscheidung stets etwas zu hoch ausfällt. Die Elektrolyse des Ni, das als Sulfat,

1) Bull. soc. chim. Belgique **22**. 138.
2) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 391.
3) Z. anorg. Chem. **58**. 65; Am. J. Science (Sill).
4) Z. angew. Chem. **21**. 2579.
5) Jahrb. Elch. **14**. 370 (1907).

Digitized by Google

Chlorid oder Nitrat vorliegen kann, erfolgt am besten bei niederer Stromspannung, wobei man dem Elektrolyten zur Vermehrung der Leitf. etwas $(NH_4)_2SO_4$ hinzufügt.

Den Einfluß der Temp. auf die elektrolytische Fällung von Cu aus salpetersaurer Lsg. hat J. R. Withrow[1] zu ergründen gesucht. Auch die kleinste Menge HNO_3 sucht die Fällung des Cu zu verzögern. Trotzdem ist aber die Anwesenheit freier HNO_3 wünschenswert, weil sie auf die Beschaffenheit des Cu-Niederschlages sehr günstig einwirkt. Die Fällung wird durch Temp-erhöhung nur bis 70° beschleunigt, jenseits dieser Temp. aber verzögert, da hier wahrscheinlich die lösende Wirkung der HNO_3 stärker wächst.

Um weniger als ein Milligramm Cu zu bestimmen, hängt E. E. Free[2] eine dünne Pt-Spirale von 0,3 g Gewicht in die zu untersuchende Lsg., die aus einer 2 bis 4 proz. Salpetersäure und einiger Tropfen H_2SO_4 bestand. Die Elektrolyse wurde mit 1,8 Volt und 0,01 Amp. durchgeführt. Die Beleganalysen sind recht gut. Ggw. von C- und Pt-Verbb. wirkt störend.

Um Wismut elektrolytisch zu bestimmen, scheidet J. Peset[3] bei 50° das Bi aus einer Lsg. von 0,04 bis 0,08 g Bi-Salz + 3 ccm konz. H_2SO_4 + 140 ccm H_2O mit 2 Volt und 0,002 bis 0,01 Amp. innerhalb 18 bis 24 Stunden aus. Dann wird das ausgeschiedene Bi mit einer Schicht Cd von bekanntem Gewichte überzogen, indem nach dem vollständigen Ausscheiden des Bi 0,08 bis 0,15 g $CdSO_4$, genau abgewogen, in 10 ccm Wasser, zu dem Elektrolyten hinzugegeben und durch einen Strom von 2,5 bis 3,5 Volt mit 0,2 bis 0,7 Amp. innerhalb 8 Stunden ausgeschieden werden. Die Umkleidung mit Cd verhindert das Abbröckeln und die Oxydation des Bi.

Die Elektroanalyse des Antimons hat O. Scheen[4] von neuem studiert. Nach ihm muß, um bei der Elektrolyse der Sulfosalzlsgg. zu guten und sicheren Werten zu gelangen, die Elektroanalyse in einer Platinschale ohne Bewegung des Elektrolyten ausgeführt werden. Die Schale darf nur schwach mattiert sein. Drahtnetzkathoden sind überhaupt nicht verwendbar. Ein Überschuß an NaOH ist zu vermeiden; ist dies nicht möglich, so muß man den Sb-Niederschlag in polysulfidhaltigen Natriumsulfid lösen und von neuem elektrolysieren. Die Schnellelektrolyse liefert stets zu hohe Werte.

---

1) J. Am. Chem. Soc. **30**. 381.
2) J. Physic. Chem. **12**. 28.
3) Z. analyt. Chem. **47**. 401.
4) Z. f. Elektroch. **14**. 257.

Digitized by Google

Mit Bezug auf eine Unters. Dormaars[1] weist E. Cohen[2] darauf hin, daß die Fehlerquellen bei den Bestimmungen des Sb aus zyankalischen Sulfidlsgg. bereits bekannt und sowohl auf eine Oxydation des ausgeschiedenen Sb als auch auf Einschlüsse zurückzuführen sind.

Mit dem Einfluß der Temp. auf die Metallabsch. hatte sich im vorhergehenden Jahre F. Förster[3] beschäftigt. Bei der elektrolytischen Absch. von Zn und Cu aus zyankalischen Lsgg. treten Rk-widd. auf, die in den Sulfatlsgg. nicht vorhanden sind. Eine Unters. der Absch. von Ag und Cd aus zyankalischen Lsgg. zeigte, daß die Absch. aus den komplexen Anionen nicht die Ursache dieses Wid. ist; wohl aber scheint dies für Cu und Zn zuzutreffen. Durch Temp-steigerung lassen sich diese Rk-widd. vermindern, so daß die erforderlichen Kathodenpotentiale mit steigenden Tempp. immer geringer werden. Dies konnte für Cu in zyankalischer, für Cu, Ni und Zn in ammoniakalischer Lsg. bestätigt werden. Bei hohen Tempp. entfernt sich das Absch-potential des Ni so weit von dem des Zn, daß eine quantitative Trennung beider Metalle möglich wird. Die Abnahme des Absch-potentials mit steigenden Tempp. kann man auch beim Fe in schwach sauren Ferrolsgg. und für Ni in schwach sauren Chlorid- und Sulfatlsgg. beobachten.

Zur Trennung von Ni und Zn aus einer Sulfatlsg. wird dieselbe mit starkem NH_3 neutralisiert und mit etwa 5 g $(NH_4)_2SO_4$ versetzt. Alsdann fügt man 30 bis 35 ccm Ammoniak vom spez. Gewicht 0,91 und 0,5 bis 1 g kristallisiertes Na_2SO_3 hinzu, verd. auf 250 bis 300 ccm, erwärmt in einem nicht zu schmalen Becherglase auf 90 bis 92° und scheidet das Ni mit 0,1 Amp. an einer Winklerschen Drahtnetzkathode ab. Für 0,15 g Ni ist dies nach zwei Stunden erreicht. Läßt sich mittels Schwefelammonium kein Ni mehr in der Lsg. nachweisen, so hebt man die Elektrode unter Abspülen heraus und bringt sie zur Wägung. Das Zn wird dann auf einer verkupferten Kathode mit 0,3 bis 0,5 Amp. in drei Stunden abgeschieden.

Wie nun F. Förster und W. Treadwell jun.[4] finden, ist der Sulfitzusatz nicht günstig, da der Ni-Niederschlag dadurch schwefelhaltig und zu schwer wird. Demnach muß man den ersten Ni-Niederschlag nochmals lösen und ohne Sulfitzusatz von neuem elektrolytisch fällen.

---

1) Jahrb. Elch. **14**. 370 (1907).
2) Z. f. Elektroch. **14**. 301.
3) Ib. **13**. 561 (1906).
4) Z. f. Elektroch. **14**. 89.

Digitized by Google

Auch A. Fischer[1] hat sich mit der zuerst von Hollard und Bertiaux vorgeschlagenen Methode zur Trennung des Zn und Ni beschäftigt. Zur schnellen Trennung beider Metalle sind folgende Bedingungen einzuhalten. Der Elektrolyt enthält ungefähr 0,15 g Zn und Ni als Sulfat, ferner 5 g $(NH_4)_2SO_4$, 1 bis 3 g Na_2SO_3, 30 ccm Ammoniak von der D. 0,91. Das Gesamtvol. beträgt 250 bis 300 ccm. Als Kathoden werden zylindrische Netzelektroden verwendet. Das Kathodenpotential wird vorteilhaft durch eine Hilfselektrode kontrolliert und auf 1,35 Volt gehalten. Die Stromstärke ist von 1 Amp. allmählich auf 0,1 Amp. zu vermindern. Die Temp. ist 90 bis 92°. Die Ni-Ausscheidung soll in 20 Minuten beendigt sein. Das zurückbleibende Zn läßt sich nach Oxydation des Sulfits durch H_2O_2 und nach Vertreiben des NH_3 durch Erhitzen mit 2,5 Amp. in 40 Minuten oder aber unter Bewegung des Elektrolyten mit 1,4 bis 1,6 Amp. in 30 Minuten abscheiden.

A. Thiel[2] hat sich auch weiterhin[3] mit der elektroanalytischen Bestimmung des Ni beschäftigt und versucht, dasselbe aus salpetersaurer Lsg. abzuscheiden. Unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln gelingt auch diese Analyse. Dazu gehört in erster Linie die Entfernung der salpetrigen Säure durch Auskochen oder durch Zerstören mittels Harnstoff, ferner ein großer Überschuß von Ammoniak. Hierbei werden Pt-Anoden stark angegriffen, wenn sie nicht mehr von einer schützenden Nickeloxydschicht bedeckt sind.

Die hierdurch bedingten Fehler der Methode lassen sich durch Verwendung passivierter gerader Eisendrähte als Anoden praktisch beseitigen. Bemerkenswert ist, daß sich geringe Mengen von Ni in stark ammoniakalischen Lsgg. durch Schwefelammonium nicht mehr nachweisen lassen.

Zum Schluß sei auf die lebhafte Diskussion über Elektroanalyse zwischen F. Förster, A. Classen und A. Fischer[4] hingewiesen, die sich im Anschluß an ein vortreffliches Ref. Försters[5] über Elektroanalyse erhoben hat.

Mit bewegten Elektroden. — Nachdem die Vorteile einer energischen Bewegung des Elektrolyten überall anerkannt worden sind[6], werden mit Hilfe der rotierenden Elektroden auch schnelle

1) Chemikerz. **32**. 185.
2) Z. f. Elektroch. **14**. 201.
3) Jahrb. Elch. **14**. 370 (1907).
4) Z. f. Elektroch. **14**. 33, 34, 68, 90, 110, 141, 143, 208, 239.
5) Ib. **14**. 3.
6) Jahrb. Elch. **14**. 372 (1907).

Digitized by Google

Trennungen versch. Metalle auszuführen versucht. M. E. Holmes[1] zeigt, daß man mit einer rotierenden Anode Cd leicht von Al und Mg trennen kann, wenn man geringe Stromstärken anwendet. Cd und Cr lassen sich am besten bei hoher Stromstärke in Ggw. von Phosphorsäure oder bei niederer Stromstärke in schwefelsaurer Lsg. trennen. Cd läßt sich vom Fe nur bei hoher, von Co und Zn wiederum nur bei niederer Stromstärke scheiden. Cd und Ni lassen am besten bei hoher, Cd und Mn ebenfalls bei hoher, in Anwesenheit von Ameisensäure aber auch bei niederer Stromstärke trennen.

T. Sl. Price[2] hatte im vorhergehenden Berichtsjahre gefunden, daß die elektroanalytische Bestimmung des Zn auf rotierenden Kathoden stets etwas zu hohe Werte liefert. Man erhält nun nach seinen neueren Versuchen[3] befriedigende Ergebnisse, wenn der Elektrolyt 2 g Na_2SO_4 und 1 g Natriumacetat enthält und die Kathode versilbert oder verkupfert ist. Das Absch-potential ändert sich, wenn das Zink mit dem Kathodenmetall eine Legierung bildet. Die Anzahl der Umdrehungen der Kathode muß größer als 300 sein. Bei 2 Amp. Stromstärke dauerte die Absch. 14 Minuten.

Um Cu und Ag zu trennen, benutzt H. W. Gillet[4] die versch. Zers-spannungen beider Metalle, die in Ammoniumtartratlsgg. bei 20° 1,8 und 0,85 Volt betragen. Bei 60° ist der entsprechende Wert beim Ag 0,65 Volt, bei 65° für Cu 1,35°. Mit rotierender Kathode ließ sich das Ag mit 0,45 Amp. bei 70° gut abscheiden, wenn der Elektrolyt 0,1032 g Ag und 0,1161 g Cu als Nitrat enthielt, außerdem 7 g Weinsäure und 25 ccm Ammoniak von der D. 0,9. Das Ag wurde mit Spannungen von 1,35 bis 1,60 Volt quantitativ abgeschieden. Aus der zurückbleibenden Lsg. konnte aber das Cu nicht in wägbarer Form ausgeschieden werden.

Um bei der Elektroanalyse des Bi die anodische Superoxydbildung zu verhindern, elektrolysieren F. J. Metzger und H. T. Beam[5] in essigsaurer Lsg. und rotierender Kathode. Die Bi-Lsg. wird in Ggw. von Phenolphtalein tropfenweise mit NaOH bis zur alkalischen Rk. versetzt und der Niederschlag durch Essigsäure wieder gelöst. Dann werden noch 2 g Borsäure hinzugefügt. Es wird bei 50 bis 70° mit einer Stromdichte von 0,2 bis 0,15 Amp. bei 1,7 bis 2,8 Volt elektrolysiert. Die Dauer beträgt $^3/_4$ bis $3\,^1/_2$ Stunden.

1) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1065.
2) Jahrb. Elch. **14**. 375 (1907).
3) Chem. N. **97**. 89, 99.
4) J. Physic. Chem. **12**. 26.
5) J. Am. Chem. Soc. **30**. 589.

Digitized by Google

Zur Bestimmung des Thalliums als Oxyd an einer rotierenden Anode lösen G. Gallo und G. Cenni[1] etwas Thallosulfat in einer Classenschen Schale in etwa 100 ccm Wasser, fügen etwa 0,1 g Oxalsäure hinzu und elektrolysieren bei gewöhnlicher Temp. mit 3 bis 4 Volt und 0,15 bis 0,2 Amp. Die erhaltenen Werte sind aber durchweg 1% zu hoch.

H. J. S. Sand hat seine Versuche[2] über elektrolytische Trennung von Metallen fortgesetzt[3] und die Trennung des Sb vom Sn untersucht. Die recht komplizierte Methode beruht darauf, daß Sb aus stark schwefelsaurer Lsg. (1 : 1) in Ggw. von Hydrazinhydrat als Depolarisator oberhalb 100° bei einem Hilfspotential von 0,65 Volt quantitativ abgeschieden wird, während Sn unter gleichen Bedingungen 0,8 Volt verlangt.

Physikalisch-chemische Analysenmethoden.

Refraktometrische Methoden. — A. Beythien und R. Hennicke[4] analysieren org. Gemische mit Hilfe des Refraktometers. Der Brechungsindex der Mischungen von CS_2, Terpentinöl, CCl_4 und Xylol einerseits, von Aceton, Äthylbromid und Chloroform anderseits läßt sich nicht additiv berechnen, da diese Gemische unter Voländerung entstehen.

Mit demselben Problem hat sich auch E. E. Sundwik[5] beschäftigt, und zwar schon seit vielen Jahren. Außer org. Gemischen hat er auch die Brechungsindizes der Lsgg. von NaCl in Wasser gemessen.

Die Verwendbarkeit des Eintauchrefraktometers zur Unters. von Betriebswürzen geht nach O. Mohr[6] daraus hervor, daß die auf diesem Wege erhaltenen Analysenwerte mit den pyknometrisch ermittelten Werten des Extraktgehaltes ausgezeichnet übereinstimmen.

Es sei ferner auf einen Vortrag von E. Reiß[7] über die Anwendungen der Refraktometrie in der Physiologie und Pathologie des Menschen hingewiesen.

Spektralanalytische Methoden. — Das von W. Nernst und J. Hildebrand modifizierte Königsche Spektralphotometer ist bereits

1) Atti R. Accad. Lincei Rom. [5] **17**. II, 276.
2) Jahrb. Elch. **14**. 373 (1907).
3) J. Chem. Soc. London **91**. 1572.
4) Pharm. Centralhalle **48**. 1005 (1907).
5) Pharm. Centralhalle **49**. 783.
6) Wochenschrift f. Brauereien **25**. 129.
7) Z. f. Elektroch. **14**. 613.

Digitized by Google

erwähnt[1] worden. Hildebrand hat dasselbe benutzt, um das Massenwirkungsgesetz bei der Diss. des Phenolphtaleins als gültig nachzuweisen. Die Diss-konstante ergab sich zu $1{,}7 \cdot 10^{-10}$.

E. Warburg und G. Leithäuser[2] analysieren atmosphärische Luft, welche infolge des Durchschlagens elektrischer Funken neben Ozon auch Stickoxyde enthält, indem sie die Absorptionsspektra im Ultrarot aufnehmen.

Indikatorentheorie. — Während man bisher das Phenolphtalein als einbasische Säure betrachtet hat, deren Anion intensiv rot gefärbt ist, führt R. Wegscheider[3] einen schon von R. Meyer und Spengler[4] geäußerten Gedanken weiter aus, daß wir es hier mit einer zweibasischen Säure zu tun haben. Dann hat man zwei Disss. bzw. auch zwei hydrolytische Vorgänge anzunehmen: $SH_2 + OH' \rightleftarrows SH' + H_2O$; $SH' + OH' \rightleftarrows S'' + H_2O$. Die aus Beobachtungen in stärker alkalischen Lsgg. abgeleitete Diss-konst. $1{,}7 \cdot 10^{-10}$ entspricht dann dem Vorgange $SH' \rightleftarrows S'' + H'$. Wahrscheinlich ist nur das Ion S'' farblos und die Gleichgewichtskonst. der ersten Stufe nicht sehr viel größer als die der zweiten.

Zu der schon früher[5] hier dargelegten Umlagerungstheorie der Indikatoren bringt A. Hantzsch[6] neues Material. Auf Grund eines umfangreichen spektrometrischen Materials schließt er, daß der Farbenumschlag von Methylorange oder Helianthin beim Ansäuern der stark verd. Lsgg. auf einem Übergang von orangegelben, azoiden Formen in chinoide, violette Formen beruht und zwar im wesentlichen auf einer Isomerisation der orangefarbenen Dimethylaminoazobenzolsulfosäure zu dem violetten, chinoiden, inneren Salze:

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \xrightarrow{HCl} (CH_3)_2\underline{N : C_6H_4 : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3}.$$

Auch J. H. Hildebrand[7] nimmt beim Phenolphtalein das Auftreten einer farblosen und einer gefärbten Modifikation an, und zwar wird das Gleichgewicht zwischen beiden durch Alkohol zugunsten der ersteren verschoben. Er sucht so zu erklären, warum eine alkoholische Lsg. von Phenolphtalein und Ammoniak, die ursprünglich

1) Jahrb. Elch. **15**. 35 (1908).
2) Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. **1908**. 148.
3) Z. f. Elektroch. **14**. 510.
4) Berl. Ber. **38**. 1320 (1905).
5) Jahrb. Elch. **14**. 368 (1907).
6) Berl. Ber. **41**. 1171, 1187.
7) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1914.

Digitized by Google

farblos war, durch Zusatz von Wasser rot, durch Zusatz von Alkohol aber wieder entfärbt wird.

Daß die Bestimmung der H-Ionenkonzz. mittels Indikatoren gelegentlich auch zu falschen Ergebnissen führen kann, zeigen L. Michaelis und P. Rona[1] am Kongorot und am Methylviolett, die bei Ggw. größerer Salzmengen dicht vor ihrer Ausflockung stehen.

Gegen die Stieglitzsche Theorie der Indikatoren[2] wendet sich S. F. Acree[3] in zwei Abhandlungen, in denen die Umlagerungsmöglichkeiten des Phenolphtaleins und anderer Phtaleine ausführlich erörtert werden. Nach einer Aussprache finden aber Stieglitz und Acree[4], daß ihre Anschauungen gar nicht sehr voneinander abweichen. Es handelt sich dabei fast ausschließlich um org. Betrachtungen.

Leitfähigkeitsanalyse. — P. Dutoit und M. Duboux[5] wollen durch Leitf-titrationen gleichzeitig die Sulfate, die Gerbstoffe und die Gesamtazidität in Weinen bestimmen.

X. Elektronentheorie.

In einer Reihe von Arbeiten versucht J. Stark teils allein, teils in Verb. mit W. Steubing eine neue Anwendung der Elektronentheorie und ihrer Vorstellungen auf chem. Vorgänge. Es handelt sich um die Frage nach der Eigenart der Kräfte, welche die chem. Atome zu individuellen Strukturen in den Molekülen zusammenbinden. Als Erklärungsprinzip für die Wirkung dieser Kräfte wird folgendes angenommen[6]: „An der Oberfläche der chem. Atome liegen zwischen oder über ausgedehnten pos. geladenen Sphären punktartige neg. Valenzelektronen; die Kräfte, welche versch. chem. Atome zusammenbinden, sind rein elektrischer Natur. Die Bindung erfolgt, indem die elektrischen Kraftlinien eines Valenzelektrons bei Annäherung eines zweiten Atoms zum Teil von pos. Sphären des eigenen Atoms sich lösen und sich an pos. Sphären des fremden Atoms heften, zum Teil an das eigene Atom gekettet bleiben."

Dies Prinzip wird angewandt auf Erklärung der Bildungswärme, der Wärmetönungen, auf Vol-änderungen bei chem. Rkk., auf die

1) Z. f. Elektroch. **14**. 251.
2) Jahrb. Elch. **14**. 367 (1907).
3) Am. Chem. J. **39**. 528, 789.
4) Ib. **39**. 647, 651.
5) C. r. **147**. 134, 351.
6) Jahrb. d. Rad. u. Elektronik **5**. 124 bis 153; Physik. Z. **9**. 85 bis 94.

Digitized by Google

Vorstellung von Molekularverbb., der kristallinischen Struktur, der elektrischen Diss.

Weiter kombiniert der Vf. mit dem Planckschen Elementargesetz über den Zusammenhang zwischen kinetischer Energie eines Elektrons, der Lichtgschw. und der Wellenlänge der emittierten Strahlung die Hypothese, daß die Zentren der Emission und Absorption der Bandenspektra die neg. Valenzelektronen der chem. Atome sind. Er sucht damit die Lage der Bandenspektren zu erklären und umgekehrt aus der Lage der Spektren Schlüsse zu ziehen darauf, ob „gesättigte" oder „gelockerte" Valenzelektronen vorhanden sind. Damit soll auf die Konstitution org. Moleküle geschlossen werden.

Auch den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Konstitution zieht der Vf. in den Kreis der Betrachtung. Während die Bandenspektren durch die auf der Oberfläche des Atoms sitzenden Valenzelektronen bedingt sind, sollen die neg. Elektronen, welche die Linienspektren bedingen, dem Innern der pos. Ringe angehören. Während danach in den Linienspektren die innere Struktur der Atome sich äußert, gibt uns das Bandenspektrum Kunde von den Valenzelektronen an der Atomoberfläche und wird somit im Falle einer Verb. zu einer Charakteristik der Konstituenten derselben.

Das Prinzip angewandt auf das periodische System lautet: „Längs einer Vertikalreihe ist die Zahl der an der Atomoberfläche sitzenden Valenzelektronen konstant; längs einer Horizontalreihe steigt erst von Vertikalreihe zu Vertikalreihe die Zahl der an der Oberfläche sitzenden Valenzelektronen von 1 um je eine Einheit auf den Maximalwert 4 und nimmt dann wieder um je eine Einheit stufenweise auf 0 ab."

Im Anschluß an diese theoretischen Überlegungen haben dann J. Stark und W. Steubing[1] eine Experimentalunters. fluoreszierender Substanzen vorgenommen, und zwar unter den Gesichtspunkten: Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Art der Bandenabsorption, Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und lichtelektrischem Effekt. Die Unters. hat sich zunächst auf org. Substanzen beschränkt.

Eine zweite Arbeit der beiden Verfasser[2] bildet die Fortsetzung und stellt dann weiter eine Experimentalunters. der theoretisch vorausgesagten Hypothese dar: „Eine vollständige Emissions- oder Absorptionsbande von Valenzelektronen besteht aus einer nach längeren Wellen laufenden Bande („kurzwellige Bande") und einer

1) Physik. Z. **9**. 481 bis 495.
2) Ib. **9**. 661 bis 669.

Digitized by Google

nach kürzeren Wellen laufenden Bande („langwellige Bande"). Diese zwei Banden sind in der Weise miteinander genetisch gekoppelt, daß die Absorption des Lichtes in der kurzwelligen Bande von einer Fluoreszenz in der konjugierten langwelligen Bande begleitet ist." Die Resultate der beiden Arbeiten lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

„1. Eine einigermaßen abgeschlossene Erkenntnis der Gesetzmäßigkeiten in der Absorption und Fluoreszenz org. Substanzen unterhalb $\lambda = 0{,}5\,\mu$ ist nur möglich durch Heranziehung des ultravioletten Spektrums.

2. Die Absorption des Lichtes in langwelligen Banden (nach kürzeren Wellen zu abschattiert) ist nicht begleitet von Fluoreszenz, noch von einem lichtelektrischen Effekt.

3. Die Absorption des Lichtes in kurzwelligen Banden (nach längeren Wellen zu abschattiert) ist begleitet von einem lichtelektrischen Effekt, von einer Fluoreszenz in diesen Banden, (Benzolring) und von Fluoreszenz in den mit ihnen verkoppelten langwelligen Banden (Carbonyl-, Äthylengruppe).

4. Sowohl die langwelligen wie die kurzwelligen Banden eines Chromophors können von kürzeren nach längeren Wellen verschoben werden durch die sterische Wirkung der Substitution oder durch die Zusammenbindung mehrerer Chromophore in einem Molekül.

5. Durch Gegenwart mehrerer Chromophore in einem Molekül kann die Fluoreszenz des einen (Benzolring) latent werden, indem das von ihm emittierte Fluoreszenzlicht in einer langwelligen Bande des anderen Chromophors absorbiert wird; der die latente Fluoreszenz begleitende lichtelektrische Effekt bleibt indessen nachweisbar.

6. Die vorstehenden experimentellen Resultate können zwanglos aus der Hypothese abgeleitet werden, daß die Zentren der Emissions- oder Absorptionsbanden org. Substanzen unterhalb $\lambda = 0{,}5\,\mu$ ungesättigte oder gelockerte neg. Valenzelektronen sind, die von ihrem Sitz auf dem Atom fortgedrängt oder sogar abgetrennt werden und wieder auf ihn zurückkehren können."

In einer weiteren Arbeit[1] ergänzt J. Stark die Grundzüge der Theorie und versucht dann eine Anwendung der Lichtquantenhypothese auf die Photochemie. Er zieht die Konsequenzen aus der Fundamentalhypothese, daß die direkte chem. Wirkung des Lichtes in einer Lsg. von Valenzelektronen aus ihrer Bindung besteht, die dadurch veranlaßt wird, daß an einzelnen Valenzelektronen gemäß

1) Physik. Z. 9. 889 bis 894.

Digitized by Google

dem Quantengesetz mehr Licht absorbiert wird, als die Bindungsenergie des Valenzelektrons beträgt. Es lassen sich dann die drei Gesetze ableiten:

„1. Da die Frequenzen eines Valenzelektrons allein durch das einzelne Atom oder Molekül, dem es angehört, bedingt werden, und da die Absorption des Lichtes an einzelnen Elektronen nach Maßgabe des Quantengesetzes erfolgt, so ist die primäre photochem. Rk. streng monomol.

2. Bis zu etwa 1000° ist die mittlere kinetische Energie des Moleküls eines Körpers gemäß seiner absoluten Temp. (bei 1000° $e = 2{,}02 \cdot 10^{-13}$ Erg) klein verglichen mit der Energie eines Lichtquantums für eine Frequenz des sichtbaren oder ultravioletten Spektrums (für $\lambda = 450\ \mu\mu$ $e = 4{,}4 \cdot 10^{-12}$ Erg). Aus diesem Grunde ist in diesem Teil des Spektrums eine primäre photochem. Rk. in beiden Grenzen nahezu unabhängig von der Temp. des absorbierenden Körpers. Dagegen können die auf die primären folgenden sekundären Rkk. als Dunkelrkk. von der Temp. beeinflußt werden.

3. Die in der Zeiteinheit durch chem. Lichtabsorption primär umgewandelte Stoffmenge ist proportional der Menge des absorbierten wirksamen Lichtes. Denn einerseits ist die umgewandelte Stoffmenge, anderseits die Zahl der absorbierten Lichtquanten proportional der Zahl der Valenzelektronen, welche in einer Frequenz eine Lichtmenge absorbieren, die energetisch gleich oder größer ist als ihre Bindungsenergie."

Nach Beobachtungen von Ph. Lenard und M. Wolf, H. Rubens und E. Ladenburg ist die Existenz des „Zerstäubungseffektes" wahrscheinlich gemacht, aber nicht sicher erwiesen. In einer weiteren Arbeit[1] zeigt J. Stark, daß die Existenz dieses Effektes auf Grund der Lichtquantenhypothese zu erwarten ist. Er macht dann auch den Versuch des Nachweises der Emission pos. Atomstrahlen infolge von Absorption ultravioletten Lichtes und versucht eine Deutung der optischen Sensibilisation.

A. Righi[2] entw. in einem vor der Société française de Physique gehaltenen Vortrag die Ansicht, daß Zusammenstöße von +- Ionen mit Elektronen nicht notwendig zur Neutralisation zu führen brauchen; bei einer weniger vollständigen Vereinigung können die beiden Ladungen einander „wie Doppelsterne" umkreisen. Da solche Gebilde ein magnetisches Feld haben, so werden sie sich im homo-

1) Physik. Z. 9. 894 bis 900.
2) J. de Phys. 7. 589 bis 617.

Digitized by Google

genen Magnetfeld nur orientieren, im inhomogenen eine Translation erfahren, je nach dem Sinne der Umlaufsbewegung in der Richtung der zunehmenden Feldstärke oder umgekehrt. Vf. kommt damit zum Begriff und zur Möglichkeit der Existenz von „magnetischen Strahlen", die in der Nähe der Kathode einer Entladungsröhre in starken inhomogenen Magnetfeldern entstehen könnten.

Zur Bestimmung der Zahl der Elektronen im Atom geht J. Bosler[1] von den neuesten Unterss. von J. J. Thomson aus, wonach die Anzahl der Elektronen im Atom gleich dem Atomgewicht sein soll. Bosler versucht dies Resultat durch Rechnung zu bestätigen. Auf Grund einfacher Betrachtungen berechnet er die potentielle Energie, die 1 g Radium enthält, zu $n^2 \times 10^{15}$ Erg, wenn n die Anzahl der Elektronen im Atom ist. Aus Wärmeabgabe und Lebensdauer des Radiums würde sich ein Energiegehalt von $3 \cdot 10^{16}$ Erg ergeben. Dann aber folgt aus diesen beiden Zahlen, wenn n proportional dem Atomgewicht ist, daß für Wasserstoff n von der Größenordnung 1 sein kann, keinesfalls aber von der Größenordnung 2000. Das aber müßte der Fall sein, wenn das Atom ganz aus Elektronen aufgebaut wäre.

Es sei an dieser Stelle nachträglich erwähnt eine Arbeit von N. Campbell[2] über die Zahl der Elektronen im Atom, die noch im Kalenderjahr 1907 erschienen ist. Der Vf. knüpft an an die Vorstellung, daß das Thomsonsche Atommodell aufhört stabil zu sein, wenn die kinetische Energie der kreisenden Elektronen durch Strahlung unter eine gewisse Grenze gesunken ist. Wandelt sich ein Radiumatom vollständig um, so ist die hierbei freiwerdende Energie nach Campbell die potentielle Energie, die die Elektronen im Moment des Atomzerfalls besitzen. Nimmt man an, daß die potentielle Energie eines kreisenden Elektrons von derselben Größenordnung ist wie die maximale kinetische Energie während des Flugs in seiner Bahn, ferner daß diese etwa gleich der geringsten außerhalb des Atoms beobachteten kinetischen Energie, etwa wie bei δ-Strahlen, ist, so läßt sich die Zahl der Elektronen im Ra-Atom schätzen auf $N = 1200$ bis 250000. Unter der Annahme, daß die Masse des Atoms gleich der Summe der Massen der Elektronen wäre, würde man $N = 420000$ erhalten.

J. D. van der Waals versucht den Wert des Selbstinduktionskoefff. nach der Elektronentheorie zu bestimmen.[3] Bei einem un-

1) C. r. **146**. 686 bis 687.

2) Cambr. Proc. **14**. 287 bis 291 (1907).

3) Versl. K. Ak. van Wet. **16**. 867 bis 871 (1907) und Arch. Néerl. **13**. 471.

Digitized by Google

geladenen Metallstück, das pos. und neg. Elektronen enthält, ist die elektromagnetische Masse gleich der Summe der elektromagnetischen Massen der pos. und neg. Elektronen. Läßt man durch das Metall einen Strom fließen, so wird sich die Energie nicht durch $\frac{1}{2}\Sigma m v^2$ (m = Masse, v = Geschwindigkeit unter dem Einfluß der EMK) darstellen, sondern wahrscheinlicher durch $\frac{1}{2}(L+L')i^2$, wo L der Selbstinduktionskoeff. und $\frac{1}{2}L'i^2 = \frac{1}{2}\Sigma m v^2$ ist. Bei einer Art von Elektronen und einem kreisförmigen Stromleiter wird L' für Wismut nur 0,002% von L, für andere Metalle noch weniger. Berechnet man den Koeff. L' aus dem sich aus der Elektronentheorie der Metalle ergebenden Werte des Leitv. unter der Annahme der freien Weglänge der Elektronen $= 1\,\mu$, so ergibt sich nur 0,001 vom vorigen Ergebnis. Jedenfalls ist in den meisten Fällen L' sehr klein gegen L. In „selbstinduktionsfrei" gewickelten Spulen dagegen könnte L' experimentell nachweisbar sein; ebenso könnte L' in nichtmetallischen Leitern, etwa einer Röntgenröhre, größere Werte erreichen.

O. W. Richardson hat in Gemeinschaft mit F. C. Brown[1] eine Arbeit über die kinetische Energie der von erhitzten Körpern ausgesandten Elektronen und allein[2] zwei Arbeiten über die spez. Ladung und über die kinetische Energie der von glühenden Körpern ausgesandten Ionen veröffentlicht. In der gemeinsamen Arbeit ziehen die Vff. aus der Übereinstimmung zwischen Theorie (— für die austretenden Elektronen soll das Maxwellsche Gschw-verteilungsgesetz gelten —) und Experiment den Schluß, daß die Gschw-verteilung der Elektronen dem Maxwellschen Gesetz folgt, und daß sie dieselbe mittlere kinetische Energie besitzen wie Gasmoleküle bei der Temp. des glühenden Metalls. Dies gilt für die Komponente normal zur emittierenden Fläche. Nach der zweiten Arbeit Richardsons gilt dasselbe auch für die Gschw-komponente parallel zur emittierenden Fläche. — Für die spez. Ladung der von glühenden Körpern ausgesandten Ionen findet Richardson für die neg. Träger $e/m = 1{,}5$ bis $1{,}6 \cdot 10^7$, also den Wert für Elektronen; für die pos. Träger bei Platin $e/m = 384$, für Kohle 353. Als Verhältnis der Masse dieser Teilchen zur Masse des Wasserstoffatoms ergibt sich für Platin 25,7, für Kohle 27,6, für Eisen 24, wonach die pos. Ionen weder Metallatome noch Wasserstoffatome oder Moleküle sein können.

In einer „kritischen Unters. über die elektrodynamischen Theorien von Cl. Maxwell und H. A. Lorentz" macht W. Ritz[3]

1) Phil. Mag. **16**. 353 bis 376.
2) Ib. **16**. 740 bis 767, 890 bis 916
3) Arch. de Genève **26**. 209 bis 236.

Digitized by Google

den Lorentzschen Grundgleichungen besonders zum Vorwurf, daß sie neben Lsgg., die von einem Punkt aus nach dem Unendlichen divergierende Wellen darstellen, auch noch solche Lsgg. gestatten, welche Wellen ergeben, die Energie aus dem Unendlichen nach einem Punkt im Endlichen hinführen. Die weiteren Bemerkungen sind deshalb an die Formeln für die retardierten Potentiale angeschlossen. — Weiter wird dann im Anschluß an Schwarzschild (Gött. Nachr. **1903**, S. 126) die Formel für die Kraft gegeben, mit der zwei bewegte geladene Teilchen einander anziehen.

F. Hasenöhrl[1] berechnet nach einer von der Sommerfeldschen und der Abrahamschen in mehreren Punkten abweichenden Methode die elektromagnetische Masse des Elektrons. Die Darst. betrachtet im wesentlichen Größen, die dem System als Ganzem eigen sind; und da fast nur Integrationen über das Elektron vorkommen, so ordnet sich die Darst. dem Gedankenkreis der gewöhnlichen Mechanik ein.

G. A. Schott[2] versucht die Aufgabe zu lösen, die magnetischen Eigenschaften der Materie auf die Wirkung zirkulierender Elektronen zurückzuführen und dabei ohne Hilfshypothesen auszukommen. Dies gelingt dadurch, daß gezeigt wird, daß kreisende Elektronen sich in Ringen gruppieren müssen, die magnetische Eigenschaften haben.

G. Jäger liefert einen Beitrag zur Elektronik in Metallen[3] und einen zweiten zur Theorie des Wiedemann-Franzschen Gesetzes.[4] In beiden Arbeiten wird von der Annahme ausgegangen, daß die freien neg. Elektronen sich zwischen den Metallatomen mit großer Gschw. bewegen, etwa wie die Gasmoleküle in einem porösen Körper. Berücksichtigt werden nun nur die Zusammenstöße der Elektronen untereinander. Die Energiezunahme der fortschreitenden Bewegung von Gasmolekülen berechnet sich für 1° C zu 3 g-cal., also für die metallischen Elemente die Hälfte der Atomwärmen. Auf Grund der Gleichung für den aerostatischen Druck werden dann die Ausdrücke für Peltierwärme, Thermokraft, Thomsonwärme abgeleitet und dieselben Ausdrücke wie bei Lorentz gefunden. Die elektrische und die Wärmeleitf. werden um dreiviertelmal kleiner als die von Lorentz gefunden; für die Konst. des Wiedemann-Franzschen Gesetzes ergibt sich dagegen der gleiche Ausdruck.

---

1) W. Ber. **117**. IIa, math.-nat. Kl., 691 bis 696.
2) Phil. Mag. (6) **15**. 172 bis 198.
3) W. Ber. **117**. 843 bis 867.
4) Ib. **117**. 869 bis 879.

Digitized by Google

J. Kunz[1] legt in einer Arbeit über die Korpuskulartheorie thermoelektrischer Kräfte die Annahme zugrunde, daß für die ungleichmäßige Verteilung von freien Elektronen in einem Metall dasselbe Diffusionsgesetz gilt, wie für versch. Konz. von Gasmolekülen. Er nimmt dazu den Drudeschen Ansatz für die infolge eines elektrischen Feldes sich bewegenden Elektronen. Es ergibt sich dann die mit der Thomsonwärme im Zusammenhang stehende EMK, die thermoelektrische Kraft und die Peltierwärme wie bei Drude und die Thomsonwärme. Aus diesen Ausdrücken ergeben sich dann die von Lord Kelvin abgeleiteten thermodynamischen Beziehungen. Weiter gibt dann der Vf. einen Hinweis auf eine elektronentheoretische Erklärung der Pyroelektrizität.

Ph. Frank[2] zeigt, daß die Ableitung von H. A. Lorentz für die Gleichungen der elektromagnetischen Vorgänge in bewegten ponderablen Körpern, abgeleitet aus der Elektronentheorie, so modifiziert werden kann, daß sich für unmagnetische Körper, für die allein Experimente über den Einfluß der Bewegung vorliegen, die Gleichungen von Minkowski ergeben. (Diese sind durch Voranstellung des Lorentz-Einsteinschen Relativitätsprinzips abgeleitet und stimmen nicht vollständig mit den Lorentzschen überein.)

An zusammenfassenden Arbeiten über Elektronentheorie und verwandte Gebiete sind zu nennen:

A. Righi: Die neueren Ansichten über die innere Struktur der Materie. (Atti della Società italiana per il progresso delle Scienze **1**. 108 bis 131 (1908). — Deutsche Übersetzung von F. Fraenckel. 54 S. 4,40 M. Leipzig, J. A. Barth.)

A. Righi: Die moderne Theorie der physik. Erscheinungen. Deutsch von B. Dessau. 2. Aufl. 4,80 M. Leipzig, J. A. Barth.

E. E. Fournier d'Albe: Die Elektronentheorie. Autorisierte Übersetzung von J. Herweg. 4,80 M., geb. 5,60 M. Leipzig, J. A. Barth.

J. J. Thomson: Die Korpuskulartheorie der Materie. Übersetzt von G. Siebert nach der engl. Ausgabe von 1907. 6,— M. Braunschweig, F. Vieweg.

W. Voigt: Magneto- und Elektrooptik. 14,— M. Leipzig, B. G. Teubner.

H. Poincaré: Die Dynamik des Elektrons. Rev. gen. d. sc. **19**. 386 bis 402.

---

1) Phil. Mag. **16**. 764 bis 789.

2) Ann. Phys. (4) **27**. 1059 bis 1065.

Digitized by Google

XI. Elektrische Erscheinungen in Gasen.

Gasionen.

L. Heis hat „Beiträge zur Theorie der konvektiven Strömung der Elektrizität in dichten ionisierten Gasen“[1] geliefert. Er läßt die Diffusionsglieder weg, führt gewisse Näherungen ein und ist dadurch imstande, die Lsg. des Problems für den Fall des Platten-, Zylinder- und Kugelkondensators auf Quadraturen zurückzuführen. Die Charakteristik und die Potentialverteilung im Kondensator wird in Integralform angegeben. In einem zweiten Teile soll die näherungsweise Lsg. der auftretenden Integrale für spezielle Fälle behandelt werden.

Ähnliche Fragen im speziellen Falle der Ionentheorie des Phosphors behandelt H. Löwy.[2] Er bestimmt die Diffusionskoefff. von Phosphorionen nach der Townsendschen Methode und bringt dabei eine Korrektion wegen der Wiedervereinigung der Ionen an. Es werden für die Diffusionskoefff. der Phosphorionen kleinere Werte gefunden, als die an gewöhnlichen Ionen beobachteten. Mit zunehmendem Alter nehmen sie ab, auch diffundieren bei einem gewissen Alter die pos. Ionen schneller als die neg., was der Vf. durch die Annahme erklärt, daß von den ursprünglich vorhandenen freien beweglichen Ionen die neg. schneller an die Nebelteilchen diffundieren, sich also früher in schwerer bewegliche verwandeln als die pos.

Die Ionenbew. in Gasgemischen untersucht A. Blanc[3] mit Hilfe der Wechselstrommethode. Er benutzt versch. Gemische von Luft-Kohlensäure, Wasserstoff-Kohlensäure und findet: 1. Die Kurven, welche den reziproken Wert der Bew. als Funktion des Druckes des einen der beiden Gase enthalten, sind in jedem Falle gerade Linien. 2. Die Bew. eines in Kohlensäure erzeugten Ions ist in Luft genau dieselbe, als wenn das Ion direkt in Luft erzeugt wäre. Der Satz gilt für die Ionen beiderlei Vorzeichens.

Daß bei der Townsendschen Methode zur Bestimmung des Diffusionskoeff. die Art der Rohrwand keine wesentliche Rolle spielt, zeigt E. Salles[4] in zwei kleinen Arbeiten.

Versuche zur Bestimmung des Wiedervereinigungskoeff. von Gasionen sind von G. Rümelin angestellt[5] nach einer im Prinzip von

---

1) Physik. Z. **9**. 620 bis 627.

2) Dissertation, Göttingen, 37 Seiten.

3) C. r. **147**. 39 bis 42; Le Radium **5**. 211 bis 212; J. de Phys. **7**. 825 bis 839; Soc. franç. de Phys. **282**. 5 bis 7.

4) C. r. **147**. 627 bis 629; Le Radium **5**. 321 bis 324.

5) Physik. Z. **9**. 657 bis 661.

Digitized by Google

Rutherford stammenden Methode. Die experimentell gefundenen Resultate stehen mit der Theorie nur teilweise im Einklang.

Durch Lenard ist bekannt, daß Luft durch kurzwelliges Licht ionisiert wird. Die dabei gebildeten neg. Ionen sind klein und besitzen eine große Bew., die pos. zeigen eine sehr kleine Bew. Von E. Bloch[1] sind die Versuche wiederholt worden. Der Vf. kommt dabei zu dem Schluß, daß wir es bei dem Lenard-Effekt mit einer Wirkung kleiner Staubteilchen zu tun haben, die einen photoelektrischen Effekt bedingen. Der Lenard-Effekt wird verschwindend klein, sobald Staubteilchen ferngehalten werden. Weiter hat F. Palmer[2] die Lenardschen Versuche auf das extreme Ultraviolett ausgedehnt, und zwar auf die Schumann-Strahlen im Gebiet von $\lambda = 1850$. Er findet, daß die Luft durch solches Licht tatsächlich ionisiert wird, und daß der Effekt mit abnehmender Wellenlänge zunimmt.

In der Frage nach der Ionisation der Gase durch Röntgenstrahlen und der momentanen Wiedervereinigung findet M. Moulin[3], daß sich ein Sättigungsstrom im Gase leichter erhalten läßt, wenn das elektrische Feld senkrecht zur Strahlenrichtung steht, als wenn es gleichgerichtet ist. Nach der Vorstellung des Vf. trennt im ersten Falle das Feld die Ionen sofort voneinander, im zweiten Fall begünstigt es die Wiedervereinigung.

Untersucht man diese Verhältnisse bei variablem Drucke, so zeigt sich nach einer ersten Arbeit von E. Rothé[4], daß bis zu 5 Atmm. der Sättigungsstrom proportional dem Drucke wächst; bei Anwendung von schwachen Feldern, die keinen Sättigungsstrom bedingen, erreicht nach einer zweiten Arbeit des gleichen Vf.[5] die Stromstärke unterhalb 5 Atmm. ein Maximum, um später wieder abzunehmen.

Weiter sind dann Ionisationsunterss. bei Drucken bis zu 400 Atmm. bei Luft und bei Kohlensäure bis zur Verflüssigung ausgeführt worden von H. J. Erikson.[6]

Unter den Resultaten sind als die wichtigsten die folgenden hervorzuheben: Mit Zunahme der Gasdichte nimmt der Ionisationsstrom für ein bestimmtes Potential zunächst zu und dann wieder ab. Je höher das Potential, um so größer die Dichte, bei der das Maximum erreicht wird. Bei höheren Drucken dauert es einige Sekunden

1) C. r. **146**. 892 bis 893; Soc. franç. de Phys. **279**. 2 bis 3; Le Radium **5**. 240.

2) Nat. **77**. 582.

3) Soc. franç. de Phys. **278**. 5 bis 6.

4) C. r. **147**. 785 bis 788.

5) Ib. **147**. 1279 bis 1281.

6) Phys. Rev. **27**. 473 bis 491.

Digitized by Google

nach Einsetzen der Strahlung, bis ein stationärer Zustand erreicht ist. Mit Zunahme der Dichte wächst die Lebensdauer der Ionen. Die Wiedervereinigung nimmt mit der Temp. zu. Die Zahl der von den Strahlen erzeugten freien Ionen wächst mit der Temp. Die natürliche Leitf. der Kohlensäure wächst bei Annäherung an den Verflüssigungspunkt. Im Moment der Verflüssigung wächst sie plötzlich auf mehr als das Doppelte. Die natürliche Leitf. der flüssigen Kohlensäure nimmt mit steigender Temp. bis hinauf zur kritischen Temp. ab. Auch E. Rothé kommt in einer dritten Arbeit[1] bei Unterss. mit Drucken zwischen 10 cm Hg und 5 Atmm. zu Resultaten, die das eben erhaltene Bild nur vervollständigen. Auch von T. H. Laby und G. W. C. Kaye[2] ist die Abhängigkeit der Ionisation vom Drucke in einem Bereich von 1 bis 17 Atmm. in Wasserstoff, Luft und Kohlensäure untersucht worden mit im Prinzip den gleichen Resultaten.

K. Przibram[3] bestimmt die Bew. der Ionen in versch. Dämpfen, berechnet daraus nach dem Lenardschen Gesetz die Ionengröße und untersucht, ob die berechneten Werte zur Erklärung der Kondensationswirkung der Ionen ausreichen. Er kommt zu dem Schluß, daß die Ionengrößen für Wasser, Methyl- und Äthylalkohol nahezu übereinstimmen mit denen, die sich aus den Kondensationsversuchen unter der Annahme ergeben, daß die Dämpfe sich zuerst auf den eigenen Ionen niederschlagen. T. H. Laby[4] bestimmt in entsprechender Weise die Übersättigung und Kernkondensation gewisser org. Dämpfe.

J. Becquerel[5] hat in Entladungsröhren bestimmter Form bei sehr niedrigen Drucken an den Glaswänden Lichtflecke beobachtet, aus deren Ablenkung im Magnetfeld er auf die Existenz pos. Ionen von der Masse der Kathodenstrahlteilchen schließt. A. Bestelmeyer[6] bemerkt dazu, daß ein Schluß auf die Existenz von pos. Elektronen auf einem Irrtum beruhe, und zwar wegen der teilweise mangelhaften Versuchsbedingungen Becquerels. Becquerel bedauert in einer Antwort[7], daß Bestelmeyer die Experimente nicht wiederholt habe und gibt eine Übersicht über die entdeckten Erscheinungen.

---

1) Le Radium **5**. 325 bis 329.
2) Phil. Mag. (6) **16**. 879 bis 889.
3) W. Ber. **117**. IIa, 665 bis 688.
4) Phil. Trans. (A) **208**. 445 bis 474; Proc. R. Soc. **81**. 219 bis 220.
5) Le Radium **5**. 193 bis 200
6) Physik. Z. **9**. 541 bis 542
7) Le Radium **5**. 329.

Digitized by Google

J. S. Townsend[1] teilt Versuche mit, aus denen hervorgeht, daß die Ladung eines pos. Ions doppelt so groß ist wie die eines neg. Das war der Fall bei Ionisierung durch Röntgenstrahlung. Werden dagegen die Ionen in trockenem Gas durch sekundäre Röntgenstrahlen erzeugt, so sind beide Arten von Ionen einwertig, sobald die Sekundärstrahlen an blankem Metall erzeugt werden. Dagegen sind die pos. meist zweiwertig, wenn das Metall mit Vaseline bestrichen wird.[2] (Vaseline absorbiert die leicht absorbierbaren sekundären Strahlen vollständig.)

Der Kathodendunkelraum ist normalerweise durch einen Elektronenmangel ausgezeichnet. W. Westphal[3] beweist experimentell, daß dieser Mangel durch eine glühende Oxydkathode aufgehoben wird, wobei der Mechanismus der Entladung an der Oxydkathode der nämliche ist, wie an der alten Kathode.

Nach H. A. Wilson[4] wird die Entladung aus heißem Platin stark vergrößert, wenn man das Gas der Beobachtungsröhre durch Wasserstoff ersetzt. Pt-Drähte, die längere Zeit in H_2 von höherem Druck erhitzt sind, zeigen eine starke Ermüdung gegenüber ähnlichen neuen Drähten. Der Vf. sieht darin eine Folge der Oberflächenveränderung des Drahtes durch gelösten Sauerstoff.

Bei einer Unters. über das Vorherrschen der neg. Elektrisierung beim Zerstäuben kommt J. C. Pomeroy[5] zu der Ansicht, daß pos. Ladungen fast ausschließlich an Wassertröpfchen haften, während die Luftmoleküle neg. geladen sind.

Nachdem E. Ladenburg vor einiger Zeit nachgewiesen hat, daß die Anfangsgschw. der durch ultraviolettes Licht ausgelösten Elektronen eine Funktion der Wellenlänge des auffallenden Lichtes ist, zeigen nun E. Ladenburg und K. Mackau[6], daß jeder Wellenlänge eine einzige Gschw. bzw. ein kleiner Gschw-bereich entspricht. Der photoelektrische Effekt könnte demnach als eine reine Resonanzerscheinung bezeichnet werden. Es verlassen nur die zum kräftigen Mitschwingen erregten Elektronen die Metallplatte, und zwar mit Gschww., die mit wachsender Schwingungszahl zunehmen.

Macht man einen glühenden Leiter in einem elektrischen Felde zur Kathode, so müßte er sich abkühlen, da zur Entfernung von

1) Proc. Roy. Soc (A) **80**. 207 bis 211; Nat. **79**. 442.
2) Ib. **81**. 464 bis 471.
3) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **10**. 401 bis 405.
4) Phil. Trans. (A) **208**. 247 bis 273.
5) Phys. Rev. **27**. 492 bis 501.
6) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **10**. 562 bis 577; Physik. Z. **9**. 821 bis 828.

Digitized by Google

Elektronen aus dem glühenden Leiter Arbeit geleistet werden muß. Der Effekt konnte von A. Wehnelt und F. Jentzsch tatsächlich nachgewiesen werden.[1]

Über natürliche Ionisierung der Luft sind von Pacini[2] Beobachtungen auf dem Festlande und auf dem Meere angestellt; von W. W. Strong[3] wurde die natürliche Ionisation in geschlossenen Gefäßen beobachtet.

Leitung in Flammen und Flammengasen.

Von F. L. Tufts ist bereits früher festgestellt worden, daß zwischen der Leuchtf. und der Leitf., welche einer Bunsenflamme durch Salze der Alkalimetalle erteilt wird, Parallelität besteht. Später ist von Fredenhagen beobachtet worden, daß durch Kupferchlorür einer Flamme wohl ein großes Leuchtvermögen, dagegen nur ein kleines Leitv. erteilt wird und umgekehrt, daß die Chlorwasserstoffflamme durch Lithiumchlorid wohl eine große Leitf. erhält, ohne intensiv zu leuchten. Da hieraus der Schluß gezogen worden war, daß die von Tufts beobachtete Leitf. überhaupt nicht bestehe, so zeigt er in einer neuen noch 1907 erschienenen Mitteilung[4], daß die Helligkeit der roten Lithium- und der gelben Natriumlinie in der Bunsenflamme in derselben Weise variiert wie die elektrische Leitf. der Flamme, wenn die Luft-, Gas- oder Salzmenge verändert wird oder der Flamme Chlorgas oder Chloroformdampf zugeführt wird. Man kann annehmen, daß sowohl das Leuchten als auch die elektrische Leitf. der Flamme die Folge der Bildung der Oxyde des Natriums und Lithiums ist. Anders liegen die Verhältnisse, wenn die das Auftreten des Swan-Spektrums begünstigenden Rkk. keine die Leitung vermittelnden Elektrizitätsträger zu erzeugen scheinen, wie etwa, wenn der reinen Bunsenflamme Chlorgas zugesetzt wird. Hier erniedrigt sich die elektrische Leitf., während die Helligkeit des Swanschen Spektrums gesteigert wird.

In mehreren Arbeiten beschreibt H. Zickendraht[5] seine elektrischen Unterss. am fluoreszierenden Natriumdampfe. Dampf, der im Dunkeln gehalten wird, zeigt bei etwa 100° beginnend mit steigender Temp. stark wachsende Beträge freier neg. Elektronen. Bei

1) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **10**. 605 bis 615.
2) N. Cim. (5) **15**. 5 bis 24.
3) Phys. Rev. **27**. 39 bis 60.
4) Ib. **25**. 70 (1907).
5) Verh. d. Naturf. Ges. Basel **29**. 224 bis 231; Physik. Z. **9**. 593 bis 603; Arch. de Genève **26**. 327 bis 328.

Digitized by Google

Belichtung des Dampfes wird ein starker photoelektrischer Effekt ausgelöst, so daß nun auch neg. Ladungen plötzlich verschwinden. Zum selben Resultat führen auch Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen Strom und Spannung beim Stromdurchgang durch den erhitzten Dampf. Der Vf. gibt auch theoretische Bemerkungen; doch lassen diese den Mechanismus der versch. beobachteten Vorgänge noch unbestimmt.

H. Rausch von Traubenberg[1] berichtet „über einige Phänomene bei Gasen, welche Funken und Lichtbögen ausgesetzt wurden". Die zu untersuchenden Gase strömen zunächst durch ein Gefäß, in dem sich ein Lichtbogen oder eine Funkenstrecke befindet, und dann in eine Ionisierungskammer, in der sie mit Hilfe eines Blattelektrometers auf ihren Ionisationszustand untersucht werden. Es haben sich dabei folgende Resultate ergeben:

1. Die durch Funken oder Lichtbogen hervorgerufene starke Ionisation blieb bei Leuchtgas und Azetylen stundenlang nach Abstellen der Ionisierungsquelle fast vollständig oder teilweise erhalten, während sie bei anderen Gasen bald wieder verschwand.

2. Die bleibende Leitf. war in hohem Maße vom Elektrodenmaterial und von der Nachladungsform abhängig.

3. Die bleibende Leitf. wuchs mitunter noch auf höhere Werte an. Sättigungsstrom war nicht vorhanden.

4. Das von der Funkenstrecke kommende ionisierte Gas konnte je nach der Strömungsgschw. durch Wattepfropfen gar nicht, teilweise oder ganz seiner Ionen beraubt werden.

5. Das ionisierte Gas enthielt feine Staubteilchen, die bei Anlegen des Feldes sich in regelmäßige Bewegung setzten. Schließlich bildeten sich Fäden von Staub aus.

6. Auch für das Auge staubfreies Leuchtgas besaß eine erhöhte Leitf.

7. Die Leitf. hatte meist ausgeprägt unipolaren Charakter.

Der Vf. macht den Versuch, diese Erscheinungen durch das Vorhandensein der verschiedenartigen Elektrizitätsträger (schwere Ionen, Staubteilchen, Brücken) und mögliche chem. Prozesse zu erklären.

Chemische Wirkungen elektrischer Entladungen. Ozonbildung.

Die Entladung neg. Elektrizität von erhitztem Platin wird durch die Ggw. von Wasserstoff gesteigert. H. A. Wilson[2] kommt bei

1) Physik. Z. **9**. 713 bis 726.
2) Proc. R. Soc. **80**. 379 bis 382.

Digitized by Google

seinen neuesten Unterss. über diese Tatsache zu folgendem Schluß: Die Wirkung des Wasserstoffs beruht auf seiner Ggw. in der Oberflächenschicht des Platins. Da man annehmen muß, daß die Wasserstoffatome in der Schicht pos. geladen sind, so müssen sie die Ladung der elektrischen Doppelschicht, welche die Platinoberfläche bedeckt, vermindern. Es findet anscheinend zunächst eine Lsg. des Wasserstoffs in dem Platin statt. Es ist dann der Elektrizitätsverlust des Drahtes proportional dem Druck des vorhandenen Wasserstoffs. Später bildet dann der Wasserstoff eine feste Verb. mit dem Platin, und zwar ist der Diss-druck klein dabei. Es ändert sich damit die Wirksamkeit des Wasserstoffs.

In zwei Arbeiten besprechen R. Nasini und M. G. Levi die Ozonisierung der Luft durch Einwirkung von Radiumsalzen und Radiumemanation.[1] Obwohl die Tatsache experimentell nicht unzweifelhaft bewiesen ist (Ramsay, Soddy), wird bekanntlich allgemein angenommen, daß die Salze und die Emanation des Radiums fähig sind, den Sauerstoff zu ozonisieren. Bei versch. Versuchen konnten Nasini und Levi tatsächtlich wahrnehmen, daß Ozon sich bildete bei Verwendung einer Lsg. von 5 mg Radiumbromid in 30 ccm Wasser in einem 5 l fassenden Kolben, der mit Glasstöpsel geschlossen war. Bei Anwendung von Gummi- oder Korkstopfen trat keine Einwirkung ein Auch noch bei weiteren Versuchen zeigte sich Radiumemanation wirkungslos. Die Vf. schreiben diesem Resultat jedoch keine allgemeine Bedeutung zu, da es unter Umständen von den Versuchsbedingungen abhängig ist.

Röntgenstrahlen.

Eine Reihe von Arbeiten über Röntgenstrahlen sind teils von C. G. Barkla allein, teils in Gemeinschaft mit C. A. Sadler veröffentlicht worden. Schon früher hat Barkla gezeigt, daß nach der Ätherimpulstheorie ein senkrecht zu der Fortpflanzungsrichtung der Kathodenstrahlen ausgehendes Röntgenstrahlenbündel teilweise polarisiert sein müsse. Außerdem müssen nach der Theorie bei Substanzen mit niedrigem Atomgewicht die senkrecht zu der Fortpflanzungsrichtung der primären Strahlen ausgehenden Sekundärstrahlen fast vollständig planpolarisiert sein. Trotzdem sich das experimentell bestätigen ließ, gibt Barkla ein weiteres Experiment zugunsten seiner Theorie[2], zumal wegen der von Bragg geäußerten Zweifel an der

1) Rend. R. Acc. dei Linc. (5) **17**. II. Sem. 46 bis 49; Gazz. chim. **38**. II, 615 bis 618.

2) Phil. Mag. (6) **15**. 288 bis 296.

Digitized by Google

Richtigkeit der Ätherimpulstheorie. Es müßte die Intensität der in Richtung der erzeugenden Primärstrahlen ausgesandten Sekundärstrahlung gerade noch einmal so groß sein, wie die Intensität der dazu senkrecht ausgehenden Sekundärstrahlen. Das läßt sich tatsächlich mit Hilfe von zwei Elektroskopen nachweisen. — In der sich entw. Kontroverse mit Bragg gibt Barkla dann als neuen Beweis für die Ätherimpulstheorie folgendes[1]: Weiche Röntgenstrahlen fallen auf einen Körper auf; bestimmt wird die Intensität der Sekundärstrahlen senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der primären Strahlen. Sie stimmt auf 5 % genau mit den aus der Impulstheorie berechneten Werten überein.

Barkla und Sadler machen dann den Versuch, die sekundären X-Strahlen zu klassifizieren.[2] Sie finden, daß sich die Elemente tatsächlich nach ihrer Eigenschaft, Strahlen von ganz bestimmten charakteristischen Eigenschaften auszusenden, in versch. Gruppen einteilen lassen, unter denen sie folgende als besonders ausgeprägt hervorheben: H-S-Gruppe, Cr-Zn-Gruppe, Ag-J-Gruppe, W-Bi-Gruppe; Substanzen mit Atomgewichten zwischen den Atomgewichten der genannten Gruppen besitzen jedesmal einige Eigenschaften der benachbarten Gruppen.

Die beiden Vff. untersuchen dann weiter die homogene Sekundärstrahlung, die für das emittierende Element charakteristisch ist.[3] Sie läßt sich bei allen Elementen nachweisen, die ein größeres Atomgewicht haben als Schwefel. Ihre Durchdringungsfähigkeit ist bei jedem Element unabhängig von der Intensität und der Durchdringungsfähigkeit der primären Strahlung, aber stets kleiner als die der ursprünglichen Strahlung. Von der Sekundärstrahlung werden leicht durchdrungen das Element, das sie aussendet, und Elemente ähnlichen Atomgewichts. Die Erscheinungen erklären sich dadurch, daß „das Elektron einen Impuls erhält, und daß kinetische Energie in ihm zurückbleibt, nachdem der Stoß des Röntgenstrahles weitergegangen ist. Infolgedessen wird es dann durch Kräfte bewegt, die in dem Atom selbst ihren Sitz haben. Diese erzeugen eine charakteristische Bewegung in dem Atom, von dem das Elektron einen Teil bildet, und daraus resultiert eine Strahlung, wahrscheinlich die homogene Strahlung, die in der vorliegenden Arbeit besprochen ist."

Über die Absorption von X-Strahlen entw. die gleichen Vff. folgende Ansichten[4]: „Wenn eine leicht absorbierbare primäre Strah-

1) Nat. **77**. 319 bis 320.
2) Ib. **77**. 343.
3) Phil. Mag. (6) **16**. 550 bis 584. 4) Nat. **78**. 245.

Digitized by Google

lnng auf ein bestimmtes Element auffällt, so wird die dem Element charakteristische homogene Strahlung nicht in nennenswerter Menge ausgesandt. Wenn das durchschnittliche Durchdringungsvermögen der Primärstrahlen allmählich anwächst, so nimmt die Absorption nur bis zu einem bestimmten Punkte ab. Wenn das Durchdringungsvermögen größer wird als das der Strahlung, die dem absorbierenden Element charakteristisch ist, so beginnt die Absorption dieser primären Strahlung anzuwachsen. Gleichzeitig wird eine homogene Sekundärstrahlung ausgesandt. Ein großer Teil der durch Absorption zerstörten Primärstrahlenenergie erscheint als Sekundärstrahlenenergie wieder. Die von der Rückseite einer Platte ausgehende Strahlung ist eine Mischung aus zwei homogenen Strahlenarten, deren Verhältnis hauptsächlich abhängt vom Absorptionskoeff. der einfallenden Strahlung, von der charakteristischen Strahlung jedes Metalles im Metalle selbst, vom Transformationskoeff. des einen Strahlentypus in den anderen und der Dicke der absorbierenden Platte. Eine Strahlung, die weniger leicht, gleich leicht oder etwas leichter durch die meisten Substanzen hindurchdringt, als die dem bestrahlten Element charakteristische Strahlung, wird weniger absorbiert als eine Strahlung von größerem Durchdringungsvermögen. Sie erzeugt auch wenig oder keine charakteristische Sekundärstrahlung, wie sie von durchdringenderer Strahlung erzeugt wird."

Zu ganz ähnlichen Resultaten wie Barkla und Sadler für sekundäre Röntgenstrahlen kommt G. W. C. Kaye bei seinen Unterss. über Aussendung und Durchgang von Röntgenstrahlen.[1] Er benutzt abwechselnd Antikathoden aus verschiedenartigem Material und findet eine Abhängigkeit der Intensität der austretenden Strahlen vom Material der Antikathode. Es ergibt sich eine Gruppierung der Elemente in ähnlicher Weise wie bei Barkla und Sadler.

Kathodenstrahlen lassen sich durch ein longitudinales inhomogenes Magnetfeld auf einen bestimmten Punkt konz. J. Trowbridge[2] schiebt über den Hals einer Röntgenröhre eine Spule und konz. damit das Kathodenstrahlbündel in einem Punkt der Antikathode. Dadurch wächst die Intensität der Röntgenstrahlen, und sie sind besser definiert.

Die Frage nach einer Einwirkung der X-Strahlen auf radioaktive Körper ist von C. E. Guye, A. Schidlof und M. Kernbaum[3] gestellt und im verneinenden Sinn entschieden worden.

---

1) Proc. R. Soc. (A) **81**. 337 bis 338; Phil. Trans. **209**. 123 bis 161.
2) Am. Chem. J. **25**. 143 bis 144; Proc. Am. Acad. **43**. (14) 402 bis 404.
3) Arch. de Genève (4) **25**. 26 bis 35.

Digitized by Google

J. Franck und R. Pohl bringen einen neuen Beitrag zur Frage nach der Gschw. der Röntgenstrahlen.[1] Es handelt sich im wesentlichen um die Vorgänge in dem von Marx benutzten Auffänger. Nach Marx ruft nur die Phase, in der die Röntgenstrahlen die Platinplatte treffen, die Veränderungen hervor, nach Franck und Pohl ist nur das Effektivpotential an der Platte das Maßgebende. Sie wollen das durch folgenden Versuch beweisen: Sie schalten parallel zu dem Auffänger, geschützt vor den Röntgenstrahlen, ein mit verschiebbaren Außenelektroden versehenes Heliumrohr ein. Das Heliumrohr macht alle Intensitätsänderungen des Auffängers mit.

Die Möglichkeit der Beugung der Röntgenstrahlen behandeln B. Walter und R. Pohl[2] und kommen zu dem Ergebnis, daß die Versuche von Haga und Wind in keiner Weise auf eine Beugung und also ebensowenig auf eine Wellenlänge der Röntgenstrahlen schließen lassen, und weiter, daß dann die fragliche Wellenlänge — falls überhaupt eine solche existiert — jedenfalls noch weit unter 0,1 $\mu\mu$ gelegen sein muß.

W. Seitz[3] untersucht die Absorption von Röntgenstrahlen und kommt zu einer Bestätigung des Röntgenschen Absorptionsgesetzes. B. Walter[4] weist darauf hin, daß durch die Seitzschen Versuche die von ihm aus seinen Versuchen gezogenen Schlüsse nicht widerlegt sind.

Kathodenstrahlen, Anodenstrahlen.

P. Doglio[5] versucht eine direkte Bestimmung der Dauer der beim Durchschicken einer Induktionsentladung durch eine Vakuumröhre erregten Kathodenstrahlemission auszuführen. Bei der vom Vf. gewählten Versuchsanordnung schwankt die Entladungsdauer zwischen 0,0002 und 0,0003 Sekunden, ein Wert, der eben von der Versuchsanordnung abhängt. (Sie wächst z. B. mit einer im Nebenschluß liegenden Kapazität nach einem linearen Gesetz.) Von anderen Beobachtern sind Werte für die Dauer der Röntgenstrahlemission angegeben, die teils von gleicher, teils von kleinerer Größenordnung sind, so findet Brunhes 0,00008, Colardeau 0,00002, Broca 0,0005 Sekunden.

Versuche mit langsamen Kathodenstrahlen führen O. v. Baeyer[6] zu Resultaten, die zum Teil in Widerspruch stehen zu denen, die

1) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **10**. 489 bis 494.
2) Ann. Phys. (4) **25**. 715 bis 724.
3) Ib. (4) **27**. 301 bis 310. 4) Ib. (4) **27**. 1103 bis 1104.
5) N. Cim. (5) **14**. 193 bis 201; Physik. Z. **9**. 190 bis 193.
6) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **10**. 96 bis 114.

Digitized by Google

Lenard an den langsamen lichtelektrisch erzeugten Kathodenstrahlen gewonnen hat, so daß hier kein klares Bild entstanden ist.

Eine Neubestimmung von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ für Kathodenstrahlen hat J. Classen[1] durchgeführt und den Wert $1{,}773 \cdot 10^7$ E. M. E. für 1000 Volt-Strahlen erhalten, wobei nach Kontrollversuchen dies Endresultat höchstens mit einem Fehler von drei Promille behaftet sein kann.

Eine Wehneltkathode, auf der Kalk in einem kleinen Fleck konz. ist, ist die Ausgangsstelle eines scharf begrenzten Kathodenstrahlbündels, das von einem Nebel umgeben ist, der unter Umständen die ganze Vakuumröhre ausfüllen kann. Dieser Nebel rührt nach J. J. Thomson[2] von Sekundärstrahlen her, die beim Aufprall der primären Kathodenstrahlen auf die Gasmoleküle der Vakuumröhre entstehen. Diese Sekundärstrahlen zeigen eine Gschw. von $3{,}7 \times 10^8$ cm/sec., ein Wert, der nahezu übereinstimmt mit $(3{,}3 \cdot 10^8)$ dem von Füchtbauer für Sekundärstrahlen festgestellten, die beim Auftreffen von Kanalstrahlen oder schnellen Kathodenstrahlen auf Metall ausgelöst werden. Die Gschw. der Sekundärstrahlen kann größer werden als die der Primärstrahlen. Dies rechtfertigt die Ansicht, daß die Energie der Sekundärstrahlen durch das die Strahlen entsendende Atom und nicht durch die Energie der Primärstrahlen bedingt ist. Von Wichtigkeit ist, daß sich die Gschw. dieser Sekundärstrahlen nicht viel mit der Natur des Atoms ändert. Der Vf. sucht die Gschw-konstanz durch ähnliche Überlegungen zu erklären, wie sie Bragg bereits früher für die γ-Strahlen ausgesprochen hat.

Eine Reihe von schönen Erscheinungen, die sich ergeben bei Kathoden- und Kanalstrahlen von Hohlkathoden, teilt J. Kunz[3] mit. Sie lassen sich erklären, auch bei anders geformten Kathoden, durch die Form des elektrischen Feldes und die Bahnen der Kanal- und Kathodenstrahlen.

A. Righi[4] hat über „die wahrscheinliche Existenz einer neuen Art von Strahlen (magnetischer Strahlen) während der Entladung in einem Magnetfeld“ eine Hypothese aufgestellt. Es sei hier nur darauf aufmerksam gemacht, ohne daß genauer darauf eingegangen wird, da Righi die Hypothese noch durch noch zu veröffentlichende Versuche zu prüfen gedenkt.

---

1) Vortr. Naturf.-Vers. Köln; Physik. Z. **9**. 762 bis 765; Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **10**. 700 bis 704.

2) Cambr. Proc. **14**. 541 bis 545; Le Radium **5**. 276 bis 278.

3) Phil. Mag. **16**. 161 bis 188.

4) Rend. R. Acc. dei Linc. **17**. 87 bis 90; Electrician **61**. 535; Naturw. Rundschau **23**. 197.

Digitized by Google

In mehreren Arbeiten beschreibt J. Becquerel seine Versuche „über die Natur der pos. elektrischen Ladungen und über die Existenz von pos. Elektronen“.[1] Er findet bei bestimmter Versuchsanordnung ablenkbare Strahlen mit pos. Ladung, die keine Kanalstrahlen sein können, da zu der Ablenkung von Kanalstrahlen viel stärkere Felder nötig sein würden, und da außerdem ein wenig abgelenktes Kanalstrahlenbündel sichtbar bleibt. Der Vf. hält diese leicht ablenkbaren pos. Teilchen für pos. Elektronen. Er denkt sie sich durch die Einwirkung des Kathodenstrahlbündels auf Kanalstrahlenteilchen abgespalten.

Die Frage, ob Kathodenstrahlen eine magnetische Wirkung ausüben, ist von E. Klupathy[2] dahin beantwortet worden: „Es kann ausgesprochen werden, daß die Kathodenstrahlen ein magnetisches Feld erzeugen, deren Größenordnung — dem elektromagnetischen Grundgesetz entsprechend — einem längs des Kathodenbündes verlaufenden neg. Strom entspricht.“

Beim Auftreffen von Röntgenstrahlen auf einen Körper werden neben den sekundären Röntgenstrahlen auch Kathodenstrahlen erzeugt. Deren Menge ist nach J. Laub[3] um so größer, je größer die Dichte des betreffenden Körpers ist. Die Intensität der sekundären Kathodenstrahlen hängt sowohl von der Intensität wie auch von der Härte der primären Röntgenstrahlen ab; es ist auch ferner eine Abhängigkeit von dem Inzidenzwinkel der primären X-Strahlen vorhanden, analog wie bei den Kathoden- und Kanalstrahlen. Die Gschw. der sekundären Kathodenstrahlen wächst mit der Härte der erzeugenden Röntgenstrahlen, hingegen ist sie unabhängig von der Intensität.

Eine zusammenfassende Arbeit ist erschienen von P. Villard: Les rayons cathodiques. 2. Aufl. 107 S. Paris, Gauthier-Villars.

Kanalstrahlen.

In zwei Arbeiten von J. J. Thomson über pos. Strahlen und deren Natur[4] handelt es sich um diejenigen pos. Strahlen, die von der Kathode in entgegengesetzter Richtung der Kanalstrahlen ausgehen, die also denselben Weg verfolgen wie die Kathodenstrahlen. Bei niedrigen Drucken werden die Strahlen äußerst schwach, bei Drucken, bei denen die Kanalstrahlen noch ganz hell leuchten, sind

1) C. r. **146**. 1308 bis 1311; Electrician **61**. 525; C. r. **147**. 121 bis 124; Electrician **61**. 634.

2) Ann. Phys. (4) **25**. 31 bis 47.

3) Ib. (4) **26**. 712 bis 726.

4) Phil. Mag. (6) **16**. 657 bis 691; Nat. **79**. 52 bis 56.

Digitized by Google

sie nicht mehr beobachtbar. In Luft, Wasserstoff und Helium wird für $\frac{e}{m}$ ca. $1 \cdot 10^4$ E. M. E. und eine Gschw. von $2 \cdot 10^8$ cm/sec. gefunden. Dieser Wert für $\frac{e}{m}$ gilt für die am weitesten abgelenkten Strahlen; auch ändert sich der Wert nicht in den versch. Gasen und ist gerade so groß wie bei einer bestimmten Gruppe von Kanalstrahlteilchen. — In einem vor der Royal Institution gehaltenen Vortrag weist derselbe Vf. auf die eigentümliche Tatsache hin, daß ein von den pos. Strahlen erzeugter Fluoreszenzfleck sich unter dem Einfluß elektrischer und magnetischer Kräfte in zwei, bei Helium in drei getrennte Flecke auflöst. Bei diesen Strahlen verändert sich demnach das Verhältnis von Ladung zu Masse sprungweise und zwar ist es 10^4 oder $5 \cdot 10^3$, bei Helium außerdem $2{,}5 \cdot 10^3$ E. M. E.

J. Stark hat „neue Beobachtungen an Kathodenstrahlen in Beziehung zur Lichtquantenhypothese“ [1] veröffentlicht. Aus der von Planck aufgestellten Hypothese der Lichtquanten läßt sich folgern, daß der Dopplereffekt bei den Kanalstrahlen erst oberhalb einer gewissen Grenzgschw. auftreten kann. Dieser Grenzwert wächst langsam mit abnehmender Wellenlänge und ist unabhängig vom Kathodenfall. Wird die kinetische Energie groß genug, und überschreitet die Gschw. einen zweiten Grenzwert, so können bei dem Zusammenstoß zwei Lichtquanten erzeugt werden. Als Verhältnis der Quadrate dieser beiden Grenzwerte, das 2 sein sollte, ergibt sich 1,9. Es ist sogar möglich, daß bei weiterem Wachsen der kinetischen Energie eine Dreiteilung des Dopplereffekts eintritt. Dies ließ sich an der violetten H-Linie beobachten.

J. Trowbridge beobachtet [2], daß sich der von Kanalstrahlen auf einem Willemitschirm erzeugte Phosphoreszenzfleck in ein schmales Band ausziehen ließ, das sich bloß auf einer Seite des zentralen Flecks befand, wenn die Entladungsröhre mit ungedämpften elektrischen Schwingungen betrieben wurde. Das Phosphoreszenzband breitete sich nach beiden Seiten auf der zum Magnetfeld senkrechten Mittellinie beinahe gleichweit aus, wenn der Schwingungskreis durch Einschalten eines Wasserwid. stark gedämpft wurde. Also müssen die durch den Entladungsfunken ausgelösten pos. Strahlen mit versch. Gschw. in allen möglichen Richtungen wegfliegen und deshalb beim

---

1) Vortr. a. d. 80. Vers. d. Ges. Deutsch. Naturf. u. Ärzte. Physik. Z. **9**. 767 bis 773; Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **10**. 713 bis 725.

2) Phil. Mag. (6) **16**. 697 bis 702.

Digitized by Google

Erregen eines Magnetfeldes in der Röhre gewissermaßen herumgewirbelt werden.

W. Wien[1] versucht die Erscheinung aufzuklären, daß bei der Ablenkung der Kanalstrahlen im Magnetfeld alle Ablenkungen von der geraden Richtung stetig bis zu einem größten Betrage vorkommen. Diese größte Ablenkung wäre die, welche ein pos. Ion erfahren würde bei der Gschw., die es unter Beschleunigung der vollen Entladungsspannung erhält. Der Vf. läßt ein Kanalstrahlenbündel zwischen den Polen zweier hintereinander befindlicher, voneinander unabhängiger Elektromagnete hindurchtreten, die einzeln oder zusammen erregt werden können. Durch Erregung eines Magnetfeldes wird stets ein bestimmter Prozentsatz der hindurchgehenden Teilchen abgelenkt. Von den nicht abgelenkten Teilchen wird im zweiten Magnetfeld derselbe Prozentsatz wie vorher abgelenkt. Es folgt daraus, daß Ionen eines solchen Kanalstrahlenbündels versch. lange Strecken geladen zurücklegen und daß sich ein Gleichgewichtszustand einstellt derart, daß stets das Verhältnis der Anzahl der geladenen Teilchen zu der der ungeladenen eine Konst. ist. „Mit Sicherheit geht aus den Beobachtungen hervor, daß der beobachtete pos. Strom der Kanalstrahlen nichts Unmittelbares mit dem eigentlichen Entladungsvorgang zu tun hat. In der Entladung muß sich allerdings die erste Trennung von den Elektronen vollziehen, es tritt hier Beschleunigung der Atome durch elektrische Kräfte des Feldes ein. Aber nachdem die Atome eine größere Strecke im Gasraum zurückgelegt haben, neutralisiert sich immer eine bestimmte Anzahl, während die übrigen geladen sind.“ In einer weiteren Arbeit[2] zeigt der gleiche Vf., daß die gleichen Erscheinungen auch im höchsten Vakuum auftreten. Ferner zeigt sich, daß die magnetisch wenig beeinflußbaren Teilchen der Kanalstrahlen die hauptsächlichsten Träger der Lichtemission sind, und daß der durch den Magneten gestörte Gleichgewichtszustand sich erst nach einem längeren Wege wieder herstellt.

Als Fortsetzung früherer Arbeiten auf diesem Gebiet, die in früheren Jahrgängen besprochen wurden, ist von E. Gehrcke und O. Reichenheim[3] eine Arbeit über Anodenstrahlen erschienen.

Aus ersten Versuchen über lichtelektrische Kanalstrahlen schließt H. Dember[4], daß beim lichtelektrischen Effekt geradeso wie bei der

---

1) Münch. Ber. **38**. 55 bis 65; Ann. Phys. (4) **27**. 1025 bis 1042.
2) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **10**. 705 bis 709; Physik. Z. **9**. 765 bis 767.
3) Ann. Phys. (4) **25**. 861 bis 884.
4) Ib. (4) **26**. 403 bis 408.

Digitized by Google

Entladung in Geißlerschen Röhren gleichzeitig mit den Kathodenstrahlen eine Strömung pos. geladener Teilchen in entgegengesetzter Richtung stattfindet.

Über die spektrale Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen in Wasserstoff liegt eine Arbeit von J. Stark und W. Steubing[1], über das Spektrum der Kanalstrahlen in Helium eine von H. Gerdien und R. Holm vor.[2]

XII. Radioaktivität.

α-Strahlen.

Beim Auffallen von α-Teilchen auf einen Sidotblendeschirm beobachtet man für jedes α-Teilchen einen Lichtblitz. E Regener[3] hat auf diese Weise die von einem Poloniumpräparat ausgehenden α-Teilchen direkt gezählt und durch gleichzeitige Beobachtung des von dem Präparat unterhaltenen elektrischen Stromes auch das elektrische Elementarquantum bestimmt. Als Wert ergibt sich $8 \cdot 10^{-10}$ bzw. $4 \cdot 10^{-10}$ E. S. E., je nachdem man sich das α-Teilchen mit einem oder mit zwei Elementarquanten geladen denkt.

E. Rutherford und H. Geiger[4] wenden das Prinzip der Vergrößerung der Ionisation durch Ionenstoß an, um den durch ein einzelnes α-Teilchen verursachten elektrischen Effekt so stark zu machen, daß er mit einem gewöhnlichen Elektrometer beobachtet werden kann. Diese Methode ist dann zur direkten Zählung der von einem Radiumpräparat ausgesandten α-Teilchen verwandt worden, wobei sich ergab, daß 1 g Radium im Zustande des radioaktiven Gleichgewichts pro Sekunde $3{,}4 \cdot 10^{10}$ α-Teilchen aussendet für Radium selbst und für jedes seiner drei α-strahlenden Produkte.

In einer weiteren Arbeit über „Ladung und Natur der α-Teilchen" zeigen die gleichen Verfasser[5], daß der wahrscheinliche Wert, für die Elementarladung $e = 4{,}65 \cdot 10^{-10}$ E. S. E. beträgt, ein Wert der fast genau mit dem von Planck aus der Theorie der natürlichen Temp-strahlung abgeleiteten von $e = 4{,}69 \cdot 10^{-10}$ E. S. E. übereinstimmt. Unter Zugrundelegung des Wertes $4{,}65 \cdot 10^{-10}$ ergaben sich dann

---

1) Ann. Phys. (4) **26**. 918 bis 926.

2) Ib. (4) **27**. 844 bis 858.

3) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **10**. 78 bis 83.

4) Proc. R. Soc. (A) **81**. 141 bis 161; Le Radium **5**. 257 bis 264.

5) Ib. **81**. 162 bis 173; Jahrb. d. Radioakt u. Elektroch. **5**. 408 bis 423; Le Radium **5**. 265 bis 271.

Digitized by Google

folgende wichtigen Daten: Anzahl der Atome in einem Gramm Wasserstoff: $6{,}2 \cdot 10^{23}$; Masse eines Wasserstoffatoms: $1{,}61 \cdot 10^{-24}$ g; Anzahl der Moleküle im ccm eines jeden Gases bei Normaldruck und Normaltemp.: $2{,}72 \cdot 10^{19}$; Vol. der Emanation pro Gramm Radium = 0,585 qmm; Erzeugung von Helium pro Gramm Radium pro Jahr = 158 qmm; Wärmeeffekt pro Gramm Radium pro Stunde = 113 g-cal; Halbwertszeit vom Radium = 1760 Jahre. Als weiteres wichtiges Resultat war abzuleiten, daß ein α-Teilchen nach Abgabe seiner pos. Ladung ein Heliumatom ist.

Bezeichnet man als „Luftäquivalent“ eines Metallblättchens die Größe, um welche die Reichweite der α-Teilchen in Luft bei ihrem Durchgang durch das Metall vermindert wird, so gilt nach T. S. Taylor[1], daß die Luftäquu. der Metalle mit der Reichweite, d. h. mit der Gschw. der sie durchsetzenden α-Teilchen abnehmen. Bei einem Vergleich der Änderungen für Schichten versch. Metalle von nahezu gleichem Luftäqu. zeigt sich, daß die Größe der Änderung mit zunehmendem Atomgewicht der Metalle wächst.

Die Zerstreuung der α-Teilchen durch Materie zeigt H. Geiger[2] durch Beobachtung der Scintillationen in einer Glasröhre mit veränderlichem Vakuum. S. J. Allen[3] mißt den Sättigungsstrom zwischen zwei parallelen Kondensatorplatten bei wechselnder Entfernung der Platten, wenn sich zwischen ihnen ein α-strahlendes Produkt befindet. Der Strom steigt bis zu einem Maximalwert an, dessen Größe von dem Ionisierungsbereiche der benutzten α-Strahlen abhängt.

Zur Bestimmung der Reichweite der α-Strahlen mißt W. Duane[4] die Ladung und die durch die Strahlen hervorgerufene Ionisation in bestimmten Abständen von einem flächenhaften Präparat. Die Ladung der α-Teilchen und ihre ionisierende Wirkung wird in einer bestimmten Entfernung vom Präparat beinahe an derselben Stelle unmeßbar klein. In einer weiteren Arbeit[5] zeigt dann der gleiche Vf., daß auch die Fähigkeit der α-Strahlen, Sekundärstrahlen zu erzeugen, an genau derselben Stelle plötzlich verschwindet, an der die ionisierenden, photographischen und Phosphoreszenz erregenden Wirkungen aufhören.

In einer Arbeit über „Geschwindigkeitsänderungen im elektrischen Feld von α-, β- und Sekundärstrahlen radioaktiver Substanzen“

1) Sill. J. (4) **26**. 169 bis 179.
2) Proc. R. Soc. (A) **81**. 175 bis 177.
3) Phys. Rev. **27**. 294 bis 321.
4) C. r. **146**. 958 bis 960.
5) Ib. **146**. 1088 bis 1090.

Digitized by Google

zeigt A. S. Eve[1] an Veränderungen der Reichweite von α-Strahlen, daß in einem elektrischen Feld mit den Kraftlinien parallel der Bewegungsrichtung die Gschww. der α-Teilchen vergrößert oder verkleinert werden können.

Wirkungsbereich und Absorption der α-Strahlen und die von diesen erzeugte Sekundärstrahlung ist von E. Aschkinaß[2] genauer untersucht worden, die Bewegung der α-Teilchen („α-Ionen“) von E. Riecke.[3]

β-Strahlen.

H. Starke findet bei seinen Unterss. über die Sekundärstrahlen des Radiums[4], daß β-Strahlen beim Auftreffen auf feste Materie keine γ-Strahlung auslösen. Die von β-Strahlen erzeugte Sekundärstrahlung ist sehr heterogen und enthält Strahlen größerer Absorbierbarkeit als die direkten. Sie ist abhängig vom absorbierenden Material und entsteht im Innern des Körpers.

J. A. McClelland untersucht[5], wie die Intensität der in einer bestimmten Richtung ausgesandten sekundären β-Strahlen von ihrem Austrittswinkel und vom Einfallswinkel des Primärstrahlenbündels abhängt. Bei senkrechter Inzidenz ist die Sekundärstrahlung beinahe nach einem Kosinusgesetz verteilt, während bei schräger Inzidenz das Maximum der Intensität in der Einfallsebene ungefähr symmetrisch zum einfallenden Strahl auf der anderen Seite des Einfallslotes liegt. Der relative Wert dieses Maximums ist bei Metallen von kleinem Atomgewicht viel größer als bei Metallen mit großem Atomgewicht. Der Vf. teilt die Sekundärstrahlung ein in eine „eigentliche Sekundärstrahlung“ und eine „reflektierte Strahlung“. Beide sollen in etwas versch. Weise durch Materie absorbiert werden. Die früher gefundenen Gesetzmäßigkeiten zwischen Sekundärstrahlung und Atomgewicht treten besonders deutlich hervor, wenn man die „eigentliche Sekundärstrahlung“ betrachtet.

W. H. Bragg und J. V. G. Madsen[6] finden, daß bei dieser sekundären Strahlung bei Substanzen mit niedrigem Atomgewicht die weniger durchdringenden Strahlen überwiegen. Blendet man im Primärstrahlenbündel die weniger durchdringenden Strahlen heraus,

1) Phil. Mag. (6) **15**. 720 bis 737.
2) Ann. Phys. (4) **27**. 377 bis 390.
3) Ib. (4) **27**. 797 bis 818.
4) Le Radium **5**. 35 bis 41; Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **10**. 267 bis 284.
5) Proc. R. Soc. (A) **80**. 501 bis 515.
6) Phil. Mag. (6) **16**. 692 bis 697.

Digitized by Google

so wächst die durchschnittliche Durchdringungsfähigkeit der Sekundärstrahlen an.

O. Hahn und L. Meitner haben die Absorption der β-Strahlen einiger Radioelemente untersucht.[1] Sie erhalten dabei neben speziellen Resultaten auch Resultate von allgemeinerer Bedeutung: „Wir vermuten aus diesen Resultaten, daß einheitliche β-Strahlensubstanzen, ähnlich wie dies bei α-Strahlen der Fall ist, nur je eine Art von β-Strahlen aussenden. Die Abweichung von dieser Annahme, die zweifellos beim Mesothor vorliegt, läßt sich vielleicht durch eine komplexe Natur des Thoriums 2 erklären. Demnach würde sich aus obigen Resultaten ergeben, daß ein geradliniger Verlauf der Absorptionskurven (Abszisse die Dicke, Ordinate Logarithmus der Aktivität der durchgelassenen Strahlung) auf einheitliche β-Strahlensubstanzen, nach unten konvexe Kurven dagegen (d. h. Abnahme des Absorptionskoeff. mit zunehmender Dicke) auf ein Gemisch versch. β-Substanzen hinweist."

N. Campbell[2] läßt die β-Strahlen von Uran durch Fll. hindurchgehen und untersucht die Absorption. Die Absorptionskurven zeigen bei der gewählten Versuchsanordnung merkliche Abweichungen von einem Exponentialgesetz.

Auch an β-Strahlen des Urans untersucht J. A. Crowther[3] die Streuung durch Materie, d. h. er bestimmt, in welcher Weise die ursprünglich in gleicher Richtung fliegenden Teilchen nach dem Durchgang durch Materie sich in allen möglichen Richtungen bewegen. Die Streuung scheint nach einem Exponentialgesetz $J = J_0 \cdot e^{-\sigma d}$ vor sich zu gehen, wobei der „Zerstreuungskoeffizient" σ etwa 13mal so groß ist, als der durch die Formel $J = J_0 \cdot e^{-\lambda d}$ nach den gewöhnlichen Absorptionsmethoden bestimmte Absorptionskoeff. λ.

E. Regener[4] hat gezeigt, daß auch durch β-Strahlen scintillierende Fluoreszenz eines Barium-Platincyanürschirmes erfolgt, was beweist, daß auch β-Strahlen korpuskularer Natur sind. Doch ist die von ungefähr der gleichen Anzahl α-Teilchen hervorgerufene Scintillationserscheinung von einer ganz anderen Größenordnung der Helligkeit.

Einen zusammenfassenden „Bericht über den Durchgang der β-Strahlen durch feste Materie" hat H. W. Schmidt geliefert im Jahrb. d. Radioakt. und Elektronik **5**. 451 bis 492.

1) Physik. Z. **9**. 321 bis 333.
2) Phil. Mag. **17**. 180 bis 190.
3) Proc. R. Soc. (A) **80**. 186 bis 206.
4) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **10**. 351 bis 353.

Digitized by Google

γ-Strahlen.

Über die Natur der γ- und X-Strahlen ist ein Streit entstanden, an dem sich namentlich W. H. Bragg, J. P. V. Madsen, Ch. D. Cooksey, C. G. Barkla, J. J. Thomson beteiligt haben.

W. H. Bragg hatte schon vor kurzem die Ansicht geäußert, daß γ- bzw. X-Strahlen neutrale Doppelteilchen wären. Er versuchte, die von Barkla bei Röntgenstrahlen beobachteten Polarisationserscheinungen durch das Rotieren der Teilchen in einer bestimmten Richtung zu erklären. Barkla hatte demgegenüber die Ätherimpulstheorie verteidigt; Bragg beschreibt nun einen Versuch, der für die Unsymmetrie der von γ-Strahlen erzeugten Sekundärstrahlen und damit gegen die Ätherimpulstheorie sprechen soll.[1] Diese Versuche Braggs hat Ch. D. Cooksey mit X-Strahlen wiederholt und kommt dabei zu einem Effekt, der dem von Bragg beobachteten direkt entgegengesetzt ist. Die auch bei X-Strahlen auftretende Unsymmetrie läßt sich weder mit der Ätherimpulstheorie, noch mit der Braggschen Theorie der neutralen Doppelteilchen einfach erklären.

In einem weiteren Artikel in der Nature[3] gibt W. H. Bragg seine Ansicht über die Streitfrage in folgender Form:

1. Die meisten Eigenschaften der γ- und X-Strahlen, besonders die Eigenschaft, sekundäre Kathodenstrahlen großer Gschw. auszulösen, werden durch die Theorie der neutralen Doppelteilchen erklärt.

2. Unterstützt wird diese Ansicht durch Experimente mit γ-Strahlen, die kürzlich in Gemeinschaft mit Madsen veröffentlicht sind (vgl. oben).

3. Da sich X- und γ-Strahlen in vielen Beziehungen ähnlich sind, so muß man die gleiche Theorie auch den X-Strahlen zugrunde legen.

4. Einige Experimente lassen sich nicht gut mit der Theorie von den neutralen Doppelteilchen in Einklang bringen, so das Experiment von Marx über die Gschw-messung und das von Haga und Wind über die Beugung der X-Strahlen. Das scheint für die Ätherimpulstheorie zu sprechen.

5. Ein Teil der Erscheinungen mag daher von Ätherimpulsen herrühren, doch ist der wichtigste und wirksamste Teil der X- und γ-Strahlung materieller Natur.

---

1) Nat. **77**. 270; Chem. N. **97**. 162 bis 165.
2) Ib. **77**. 509.
3) Ib. **77**. 560.

Digitized by Google

C. G. Barkla[1] verteidigt daraufhin wieder die Ätherimpulstheorie durch Anführung einer ganzen Anzahl von Tatsachen. Er kann in keinem Falle die geringste Unterstützung für die Braggsche Theorie finden, muß aber zugeben, daß bei γ- und X-Strahlen manche Erscheinungen auftreten, die auch mit der Ätherimpulstheorie nur schwer in Einklang zu bringen sind.

J. J. Thomson[2] sagt ebenfalls, daß zwischen den beiden Theorien ein Unterschied sei wie zwischen der Undulations- und der Emissionstheorie. Er versucht eine Annäherung der beiden Theorien durch die Annahme, daß der elektromagnetische Ätherimpuls nicht gleichmäßig sich über die Wellenfront verteilt, sondern auf bestimmte Flecken konz. ist. Die Flecken sind dann durch Energie und Bewegungsgröße in der Fortpflanzungsrichtung der Strahlen ausgezeichnet und gleichen so den Doppelteilchen in vielen ihrer Eigenschaften. Der Vf. gibt dann weiter Hinweise, wie man zwischen den beiden Theorien entscheiden könnte.

W. H. Bragg[3] hat dann seine Experimente über die Natur der γ-Strahlen fortgesetzt und kommt zu einer ganzen Anzahl von Erscheinungen, die alle einfach und direkt aus der Theorie der neutralen Doppelteilchen erklärt werden können. Wollte man sie mit der Ätherimpulstheorie erklären, so müßte man nach des Vf. Meinung diese Theorie in zwei versch. Formen geben, von denen die eine mit der anderen unvereinbar ist. In einer gemeinsam mit J. P. V. Madsen[4] durchgeführten Experimentalunters. über die Natur der γ-Strahlen behandelt Bragg dann noch die von der Vorder- und Rückseite einer von γ-Strahlen bestrahlten Platte ausgehende Sekundärstrahlung.

R. D. Kleeman[5] läßt γ-Strahlen eines Radiumpräparates auf Metallplatten fallen und hier eine sekundäre γ-Strahlung erzeugen. Durch Verwendung einer großen Anzahl verschiedenartiger Sekundärstrahler und Filter kommt er zu der Ansicht, daß immer eine bestimmte Metallgruppe eine bestimmte Strahlengruppe besonders leicht absorbiert und verhältnismäßig wenig Sekundärstrahlen gleicher Art aussendet. Für den speziellen Fall des RaC als γ-Strahler hat A. S. Eve[6] die sekundäre Strahlung beobachtet und trennt sie in

1) Nat. **78**. 7.
2) Cambridge Proc. **14**. 540.
3) Nat. **78**. 271, 293; Le Radium **5**. 213 bis 214.
4) Phil. Mag. (6) **16**. 918 bis 939.
5) Ib. (6) **15**. 638 bis 663.
6) Ib. (6) **16**. 224 bis 234.

Digitized by Google

einen Typus der Kathoden- und einen Typus der γ-Strahlen. Diese Kathodenstrahlung ist etwas weniger durchdringend als die β-Strahlung von RaC; die Durchdringungsfähigkeit der sekundären γ-Strahlung ist ca. 10 mal kleiner als die der direkten γ-Strahlung.

In der Frage nach der Ursache der „durchdringungskräftigen Strahlung“ in geschlossenen Gefäßen äußert W. W. Strong[1] die Ansicht, daß sie nicht von dem in der Erde vorhandenen Radium sondern als γ-Strahlung von dem in der Atmosphäre vorhandenen RaC ausgehe. Demgegenüber berechnet A. S. Eve[2] an der Hand der früher von ihm gegebenen Zahlenwerte, daß in einem Elektroskop nahe der Erdoberfläche die durchdringenden Strahlungen, die von dem im Erdboden und in der Luft befindlichen RaC ausgehen, sich ungefähr wie 15 : 1 verhalten.

Wirkungen der Becquerel-Strahlen.

Nach H. J. M. Creighton und A. S. Mackenzie[3] wird bei Tempp. bis zu 24° C aus einer Lsg. von Jodwasserstoff, welche der Einwirkung der β- und γ-Strahlung eines Radiumpräparates ausgesetzt ist, mehr Jod in Freiheit gesetzt, als aus einer nicht mit Radium behandelten Lsg. Die γ-Strahlen allein wirken intensiver, als die $\beta + \gamma$-Strahlen zusammen. Es wird versucht, die Beobachtungen durch zwei retardierende Rkk. zu erklären.

A. T. Cameron und W. Ramsay[4] haben ihre Unterss. über die chem. Einwirkung der Radiumemanation auf Wasser und auf Gase fortgesetzt. Wasser wird zersetzt, Sauerstoff und Wasserstoff zur Vereinigung gebracht, Kohlensäure wird gespalten in Kohle, Sauerstoff und Kohlenoxyd, Ammoniak zerfällt in seine Bestandteile, die sich auch wieder vereinigen können, Salzsäure wird zerlegt. Dabei ist die Gschw. der Rkk. proportional der Anzahl der in der Zeiteinheit zerfallenden Emanationsatome, so daß also jedes Emanationsatom bei seinem Zerfall einen bestimmten chem. Effekt hervorzurufen vermag. Beim Zerfall der Radiumemanation in Ggw. von Wasser bildet sich Neon, dessen Spektrum mit Erfolg photographiert wurde; doch waren die Neonlinien nach 10 Minuten schon nicht mehr sichtbar.

---

1) Physik. Z. **9**. 117 bis 119; Nat. **77**. 343; Science **27**. 351 bis 353; Terr. Magn. and Atm. Elektr. **12**. 145.

2) Nat. **77**. 486.

3) Am. Chem. J. **39**. 474 bis 493.

4) Proc. Chem. Soc. **24**. 132 bis 133 u. 133; J. Chem. Soc. **93./94.** 966 bis 992, 992 bis 997; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **5**. 235 bis 239, 239 bis 246.

Digitized by Google

Anderseits konnte E. Ph. Perman[1] eine direkte Wirkung des Radiums auf Kupfer und Gold nicht nachweisen. Bei der Einwirkung der Strahlungen von 5 mg Radiumbariumbromid auf 0,5 g reines Kupfernitrat war nach 3 Monaten keine nachweisbare Menge von Lithium zu finden, ebensowenig bei einer Einwirkung auf Goldchlorid.

F. Bordas zeigt, daß unter der Einwirkung von Radiumstrahlen, und zwar von γ-Strahlen (auch Röntgenstrahlen sind wirksam), bei gewissen Edelsteinen Farbenwechsel vorkommen.[2] Ebenso beobachtet Ch. E. S. Phillips[3], daß eine kleine Platte aus kristallisiertem Quarz nach dreiwöchentlicher Bestrahlung mit Radium unregelmäßige violette Flecke und zugleich zwei scharf umrissene, parallele stark gefärbte Linien zeigt. Chemisch reine Kieselsäure nimmt keine Färbung an, ebensowenig Borsäure. Auch C. Dölter[4] beschreibt Versuche über die Einwirkung von Radium- und Röntgenstrahlen auf die Farben der Edelsteine und auf Boraxgläser, die mit Metalloxyden gefärbt sind. C. C. Hutchins[5] hat Mineralien der Einwirkung von Kathodenstrahlen ausgesetzt und ebenfalls Farbenveränderungen erhalten.

Svedbergsche kolloidale Lsgg. von Ag, Au, Cu in Alkohol, Äther, Xylol und Wasser der Einwirkung der β- und γ-Strahlung eines Radiumpräparates ausgesetzt, zeigen nach L. Zlobicki[6] bei den Lsgg. in Alkohol, Äther und Wasser eine Verminderung, bei denen im Xylol eine Vergrößerung des elektrischen Leitv. Die Leitf. der Bredigschen Hydrosole und die gewöhnlicher kolloidaler Lsgg. in Wasser zeigte keine Änderung.

H. Greinacher[7] läßt Stücke metallischen Urans oder uranhaltiger Materie auf die photographische Platte wirken. Das photographische Bild zeigt eine ungleichmäßige Verteilung der Strahlung: An jeder Ecke ist eine nichtgeschwärzte Partie, welche ziemlich direkt durch die geradlinigen Verlängerungen der Seiten der Grundfläche des Uranstückes begrenzt ist. Greinacher versucht die Erscheinung durch die Annahme von Sekundärstrahlen zu erklären. H. W. Schmidt[8] erklärt den Effekt durch die Annahme, daß die

---

1) J. Chem. Soc. **93**. 1775 bis 1777.

2) C. r. **146**. 21 bis 24.

3) Nat. **77**. 535.

4) W. Anz. 356; W. Ber. **117**. IIa, 819 bis 844; Monatsh. f. Chemie **29**. 1145 bis 1170.

5) Phys. Rev. **27**. 87 bis 89.

6) Krak. Anz. **1907**. 1009 bis 1016.

7) Physik. Z. **9**. 385 bis 392.

8) Ib. **9**. 537 bis 541.

Digitized by Google

aus einem β-strahlenden Körper austretende Strahlung dem Lambertschen Gesetz folgt. Es kann dann an einer Kante eine geringere Wirkung resultieren als mitten über einer ebenen Fläche, weil sich an irgendeiner Stelle des Raumes die Strahlungsintensitäten, die von allen von ihr aus sichtbaren Oberflächenelementen ausgehen, überlagern.

Seine Versuche über die Ionisation flüssiger Dielektrika hat G. Jaffé[1] fortgesetzt und auf Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol und wie früher auf Petroläther ausgedehnt.

Wärmeentwicklung des Radiums.

E. v. Schweidler und V. F. Heß[2] haben die Wärmeentw. eines 0,80 g metallisches Radium enthaltenden Präparates in einem Differentialkalorimeter gemessen und als Zahl für 1 g Radium 118,0 g-cal./Stunde bestimmt. Das Resultat hat eine Unsicherheit von höchstens 1,4 %.

Nach Strutt und anderen Beobachtern enthält das Oberflächenmaterial der Erde im Mittel 10^{-12} g Radium pro Gramm Erdsubstanz. Da bereits der 20. Teil hiervon hinreichend wäre, um den Wärmeverlust des Erdinnern durch Leitung zu kompensieren, so hat Strutt die Hypothese aufgestellt, daß der Radiumgehalt des Erdinnern kleiner ist als der der Erdrinde. H. A. Wilson[3] berechnet nun, daß bei einem Radiumgehalt von 10^{-12} g Ra pro Gramm Erdsubstanz und bei der Annahme einer spez. Wärme des Erdinnern von 0,1 die Temp. des Erdinnern um jährlich 10^{-5} Grad C steigen würde, so daß sich eine solche Temp-zunahme erst nach vielen Millionen von Jahren an der Oberfläche bemerkbar machen würde. Strutt erkennt die Wichtigkeit dieser Berechnungen an und weist auf die Möglichkeit hin, daß die Umwandlungsgschw. von Uran mit wachsender Temp. sich vermindert, so daß die Menge des Radiums und seiner Zerfallsprodukte und damit auch die Wärmemenge im Erdinnern kleiner würde.

Spezielle radioaktive Körper.

Die Frage nach der Einwirkung hoher Tempp. auf die Gschw. radioaktiver Umwandlungen ist von drei versch. Seiten behandelt worden. W. Engler[4] hat aktivierte Platindrähte in ein kleines

1) Ann. Phys. (4) **25**. 257 bis 284.
2) W. Anz. 306; W. Ber. **117**. IIa, 879 bis 888; Monatsh. f. Chemie **29**. 853.
3) Nat. **77**. 365.
4) Dissertation, Freiburg.

Digitized by Google

Quarzröhrchen eingeschmolzen und mit diesem zusammen in ein aus dünner Platinfolie gebogenes Rohr gebracht. Durch dieses wurde ein elektrischer Strom geschickt und die Materie dadurch auf eine Temp. von ca. 1400° erhitzt. Gemessen wurde die aus der Platinröhre austretende Strahlung. Während der Einwirkung der hohen Temp. war das beobachtete Abklingen der induzierten Aktivität rascher als das berechnete normale. Nach dem Unterbrechen des Erhitzens war während des Abkühlens und bei Zimmertemp. das beobachtete Abklingen ein etwas langsameres, als normalem Verhalten entsprechen würde. Ähnliche Versuche mit Radiumemanation zeigten ähnliche Resultate. Gemessen wurde bei den Versuchen die Intensität der β-Strahlung. Wurden nur γ-Strahlen gemessen, so zeigte sich keine merkliche Änderung der Ionisierungsstärke.

H. W. Schmidt[1] hat in zugeschmolzenen Quarzröhren Ra-C bis zu 1300° erhitzt und konnte keine Änderung der γ-Strahlaktivität konstatieren; auch wenn Ra-A, Ra-B, Ra-C eingeschlossen war, war keine Abweichung von dem Normalgesetz zu beobachten. W. Makower und S. Ruß[2] haben dann die zuverlässigsten dieser von H. W. Schmidt gefundenen Zahlen in ein Koordinatensystem eingetragen und kommen dabei zu dem Schlusse, daß eine Änderung der Zeitkonst. von Ra-C um mindestens 5 % nicht ausgeschlossen erscheint.

Über die versch. radioaktiven Substanzen ist wieder eine sehr große Zahl von Einzelarbeiten erschienen, von denen wir über die wichtigsten nach den einzelnen Stoffen geordnet berichten.

Uran. — H. Schlundt und B. Moore[3] erhitzen nicht glühbeständige Verbb. des Urans und beobachten ein Anwachsen der Aktivität. Versucht man das Hemmungsvermögen der absorbierenden Substanz nach der Regel von Bragg und Kleemann zu bestimmen, so kommt man zu bedeutenden Abweichungen von den beobachteten Werten.

B. B. Boltwood[4] hat eine umfassende Unters. angestellt über das Verhältnis der Gesamtaktivität von Uranmineralien zu der Aktivität des in ihnen enthaltenen Urans und über den Beitrag, welchen die einzelnen radioaktiven Stoffe zur Gesamtionisation beisteuern. Setzt man die Aktivität des Urans = 1, so kommt man zu folgender Tabelle für die Bestandteile eines Uranminerals:

---

1) Physik. Z. **9**. 113 bis 117.
2) Ib. **9**. 250 bis 251.
3) Ib. **9**. 81 bis 85. 4) Sill. J. (**4**) **25**. 269 bis 298.

Digitized by Google

Uran	1,00	Radium-B . . .	0,04
Ionium	0,34	Radium-C . . .	0,91
Radium	0,45	Radium-F . . .	0,46
Ra-Emanation .	0,62	Aktiniumfamilie .	0,28
Radium-A . . .	0,54	Gesamtaktivität =	4,64 × Ur.

Die Tatsache, daß Aktinium immer in ungefähr gleicher proz. Menge vorkommt, deutet auf einen möglichen genetischen Zusammenhang zwischen Aktinium und Uran. Die Aktivität von 1 g wasserfreien Radiumbromids im Gleichgewicht mit seinen schnell zerfallenden Produkten berechnet sich zu 200000 Uraneinheiten.

L. Haitinger und K. Ulrich[1] haben aus 10000 kg Rückständen aus der Uranfabrik St. Joachimstal das Radium extrahiert. Sie beschreiben das Verfahren, das sie für die jährliche Bearbeitung von 5000 kg Rückständen anwenden wollen.

F. Soddy[2] zeigt, daß, wenn nur ein langlebiges Zwischenprodukt zwischen Uran und Radium existiert, die Zerfallsperiode mindestens sechsmal so groß sein muß als die des Radiums.

Ionium. — W. Marckwald und B. Keetman[3] finden bei der Unters. des Verhältnisses von Radium und Aktinium in Uranerzen einen noch unbekannten radioaktiven Bestandteil, der identisch zu sein scheint mit Ionium. Ionium scheint den Rkk. des Thoriums zu folgen. — Einen ausführlichen Bericht über seine Versuche mit Ionium hat dann B. B. Boltwood[4] geliefert. Ionium gleicht in seinem chem. Verhalten dem Thorium; es sendet α-Strahlen aus mit einem Ionisierungsbereich von 2,8 cm, und vermutlich auch leicht absorbierbare β-Strahlen. Wahrscheinlich entsteht Ionium aus Uran-X und hat als direktes Zerfallsprodukt das Radium. Seine Halbwertszeit beträgt mindestens 25 Jahre.

Radium. — Nach der von Mme. Curie angewandten Methode hat T. E. Thorpe das Atomgewicht des Radiums zu 226,7 bestimmt, aus Zahlenbeziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente leitet dagegen H. Wilde[6] den Wert 184 ab. Um die Zahl 226 zu erklären, nimmt der Vf. an, die Formel des Radiumchlorids sei RaCl, wodurch sich der experimentelle Wert auf 191 reduzieren würde.

1) Monatsh. f. Chem. **29**. 485 bis 496.
2) Phil. Mag. (6) **16**. 632 bis 638.
3) Ber. **41**. 49 bis 50; Chem. N. **97**. 75.
4) Sill. J. (4) **25**. 365 bis 381.
5) Proc. Roy. Soc. (A) **80**. 298 bis 309.
6) Phil. Mag. **16**. 824 bis 830.

Digitized by Google

B. B. Boltwood[1] konnte in Ioniumlsgg. das Anwachsen des Radiumgehaltes nachweisen, woraus sich eine Halbwertszeit von ca. 2000 Jahren berechnen ließ.

An Radiumbromid, das 2 Jahre sich selbst überlassen war, konstatierte W. Ramsay[2] eine auffallende Gewichtsabnahme; es hatte sich fast ganz in Karbonat umgewandelt. Beim Lösen des Präparates in Wasser entwichen CO_2, H_2, O_2, N_2 und He. Derselbe Vf. pumpte von Februar bis November jeden vierten Tag die von einer Radiumlsg. mit 0,2716 g Radium entw. Gasmenge ab, die konstant 30 ccm betrug.[3] Im Laufe des November nahm die Menge allmählich ab, bis sie am 30. November noch 0,5 ccm betrug. Der Vf. denkt sich, daß entweder das Ra die Fähigkeit verloren hat, Wasser zu zersetzen, oder daß die Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff mit größerer Gschw. erfolgt als die Zers. des Wassers.

Radiumemanation. — E. Henriot[4] hat die Absorption der Emanation durch Holzkohle bei versch. Tempp. untersucht. Bei 18° wird sie praktisch vollständig von der Holzkohle absorbiert; bei steigender Temp. nimmt die aufgenommene Menge stetig ab, um bei 350° den Wert 0 zu erreichen. Bei Aktiniumemanation wurde durch Scintillationsbeobachtungen festgestellt, daß sich die Emanation bei — 143° in einem evakuierten Gefäße zu verteilen beginnt; bei Radiumemanation ergaben sich die Zahlen — 150° und — 160°. Nach einer zweiten Methode ergab sich als Kondensationstemp. für Aktiniumemanation — 140°.

Läßt man Radiumemanation einmal durch einen Wasserstoffstrom, dann durch einen Luftstrom fortführen, so zeigt sich nach L. M. Dennis und L. F. Hawley[5], daß die fortgeführten Emanationsmengen von der Natur des Gases unabhängig sind.

P. B. Perkins[6] bestimmt das Mol-gewicht der Radiumemanation durch Vergleich ihrer Diffusionsgschw. mit der des Quecksilberdampfes zu 235. — Mit Hilfe eines Radiumpräparates von 250 mg wurde von E. Rutherford und T. Royds[7] das Spektrum photographiert. Auch A. T. Cameron und W. Ramsay[8] haben das Spektrum der Radium-

1) Sill. J. **25**. 493 bis 506; Physik. Z. **9**. 502 bis 510; Phys. Rev. **26**. 413.
2) W. Anz. 374; Monatsh. f. Chem. **29**. 1013 bis 1017.
3) Nat. **79**. 129.
4) Le Radium **5**. 41 bis 46.
5) Phys. Rev. **24**. 511 bis 514.
6) Sill. J. (4) **25**. 461 bis 473.
7) Nat. **78**. 220 bis 221; Le Radium **5**. 200 bis 201.
8) Proc. R. Soc. (A) **81**. 210 bis 213.

Digitized by Google

emanation photographiert; sie geben die Wellenlängen der Linien zwischen 705 und 395 $\mu\mu$ an.

E. Rutherford[1] bestimmt das Vol. der Emanation des Radiums, die mit 1 g Radium im Gleichgewicht ist, zu 0,6 cmm, ein Wert, der mit dem aus der Zerfallstheorie mit 0,57 cmm berechneten gut übereinstimmt.

Mme. Curie[2] beobachtet in verschlossenen Glasgefäßen, die Ra-Emanation und H_2O-Dampf enthalten, langandauernde Nebel, deren Tropfen sich im elektrischen Felde als nicht geladene Teilchen erweisen. Nach der Vf. sollen unter der Wirkung der Emanation auf die Gasmoleküle Rk-produkte erzeugt werden, an denen der H_2O-Dampf kondensiert wird. — Die gleiche Verfasserin hat in Gemeinschaft mit Mlle. Gleditsch[3] die von Ramsay und Cameron veröffentlichte Beobachtung nachgeprüft, daß Cu-Salze in Ggw. von Ra-Emanation in Alkalisalze umgewandelt werden. Wenn die verwendeten reinen Reagenzien nur mit Pt-Gefäßen in Berührung kamen, so ist die Menge der nach der Einwirkung der Emanation aus dem System erhältlichen Alkalisalze viel kleiner, als Ramsay und Cameron angeben. Der Rückstand enthielt hauptsächlich Na neben wenig K; niemals konnte Li konstatiert werden. Die Tatsache der Bildung von Alkalisalzen kann nicht als erwiesen gelten.

Auch E. Rutherford und T. Royds[4] haben die Versuche von Cameron und Ramsay über die Bildung von Neon bei der Einwirkung der Radiumemanation auf Wasser wiederholt und kommen zu dem Schluß, daß das von C. und R. gefundene Neon aus von außen eingedrungener Luft stammt.

R. B. Moore[5] konstatiert, angeregt durch die Versuche von Cameron und Ramsay, daß beim Lösen in Wasser die Radiumemanation ihre Zerfallsperiode nicht ändert.

Weitere Glieder der Radiumzerfallsreihe. — F. Giesel[6] hat aus Radiummutterlaugen ein von Polonium und Radium freies Chlorblei erhalten, welches eine konstante β-Strahlung zu besitzen scheint. Das Polonium folgte bei der Verarbeitung des Chlorbleis den Rkk. des Kupfersulfids; es ließ sich das Polonium vom Kupfer durch Auf-

1) Phil. Mag. **16**. 300 bis 312; Monatsschr. f. Chem. **29**. 995 bis 1012.

2) C. r. **147**. 379; Chem. N. **98**. 156.

3) Ib. **147**. 345 bis 347; Radium **5**. 225 bis 227; Chem. N. **98**. 157; Science **28**. 805 bis 807; Am. Chem. J. **40**. 485 bis 489.

4) Phil. Mag. (6) **16**. 812 bis 818.

5) Proc. R. Soc. (A) **80**. 597 bis 598; Radium **5**. 161.

6) Ber. **41**. 1059 bis 1062; Chem. N. **97**. 242 bis 243.

Digitized by Google

lösen der Kupfersalze in Ammoniak leicht trennen, wobei sich sehr starke Poloniumpräparate erhalten ließen. W. Marckwald[1] bemerkt zu dieser Arbeit, daß er bereits früher Poloniumoxydpräparate hergestellt und daran schon alle von Giesel mitgeteilten Wirkungen beobachtet habe.

Bei Unterss. des chem. Verhaltens von Radioblei ist B. Szilard[2] eine Isolierung von Ra-D niemals gelungen, dagegen bei manchen Rkk. eine Anreicherung von Ra-E und Ra-F. Die Zerfallskonst. von Ra-E entsprach in einigen Fällen der Periode von Ra-E_1, in anderen der Periode von Ra-E_2.

Thorium. — O. Hahn[3] zeigt, daß zwischen Mesothor und Radiothor ein kurzlebiges Zwischenprodukt, Thorium 2, existiert, das β-Strahlen aussendet und eine Halbwertszeit von 6,2 Stunden hat.

Metallisches Thorium ist von W. v. Bolton[4] hergestellt worden. ThO_2 wurde bei Rotglut durch Tetrachlorkohlenstoff in Thoriumchlorid, $ThCl_4$, verwandelt und dieses durch Natrium reduziert. Das Metall läßt sich zu einem sehr feinen Draht oder Band ausziehen. Im Vakuum elektrisch geglüht schmolz es bei 1450° durch.

Aktinium. — S. Kinoshita[5] bestimmt als Punkt der vollständigen Kondensation der Aktiniumemanation —150°; bei Thoriumemanation liegt der Punkt etwa 3° höher. Der aktive Niederschlag des Aktiniums muß nach S. Ruß[6] zum Teil neg. geladen sein, zum großen Teil pos. Als neuer Bestandteil in diesem Niederschlag haben O. Hahn und L. Meitner[7] Aktinium C nachgewiesen; es sendet β- und γ-Strahlen aus und hat eine Halbwertszeit von 5,1 Minuten. Die β-Strahlen des Aktiniums, und zwar der einzelnen aus ihm entstehenden Produkte, haben die gleichen Vff.[8] dann einer genaueren Unters. unterzogen zwecks schärferer Begründung ihrer schon früher ausgesprochenen Ansicht, daß einheitliche Produkte homogene β-Strahlen aussenden.

Helium. — Für die Bildungsgschw. von Helium findet Dewar[9] den Wert 0,37 cmm pro Gramm Ra pro Tag. F. Soddy[10] hat Ver-

1) Ber. **41**. 1378 bis 1379; Chem. N. **97**. 277.
2) C. r. **146**. 116 bis 118; Le Radium **5**. 1 bis 5.
3) Physik. Z. **9**. 246 bis 248.
4) Z. f. Elektroch. **14**. 768 bis 770.
5) Phil. Mag. (6) **16**. 121 bis 131.
6) Ib. (6) **15**. 737 bis 745.
7) Physik. Z. **9**. 649 bis 655.
8) Ib. **9**. 697 bis 702.
9) Chem. N. **98**. 188 bis 190; Proc. R. Soc. (A) **81**. 280 bis 286.
10) Phil. Mag. (6) **16**. 513 bis 530.

Digitized by Google

suche, die Heliumbildung aus den primären Radioelementen nachzuweisen, mit positivem Resultat angestellt. Bei Uran[1] würde diese Heliummenge besagen, daß immer ein Uranatom ein Heliumatom bildet.

Kalium. — Die Frage nach der etwaigen Radioaktivität des Kaliums ist von N. Campbell[2] und von J. C. Mc. Lennan und W. T. Kennedy[3] behandelt worden. Übereinstimmend kommen die Vf. zu dem Resultat, daß die Aktivität versch. Präparate, bezogen auf den Kaliumgehalt, die gleiche ist. Die Strahlen haben die Eigenschaften von β-Strahlen.

Allgemeines über Radioaktivität; Vorkommen radioaktiver Stoffe.

Über das Vorkommen radioaktiver Substanzen ist eine so große Zahl von Arbeiten erschienen, daß es unmöglich ist, hier bei dem zur Verfügung stehenden Raum auf die einzelnen einzugehen. Es sollen nur die wichtigsten Arbeiten genannt und die Literatur gegeben werden, so daß besonders interessierende Arbeiten im Original nachgelesen werden können.

Vorkommen in der Erde. — G. A. Blanc: Über das Vorkommen des Thoriums im Boden von Rom.[4]

F. Bordas: Nachweis von Helium in uranhaltigen Mineralien.[5]

J. Joly: Über den Radiumgehalt von Tiefseesedimenten.[6]

R. J. Strutt: Über die Ansammlung von Helium innerhalb geologischer Zeiten.[7]

R. J. Strutt: Über das Vorkommen von Helium in mineralischen Salzen und die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenhanges mit Kalium.[8]

R. J. Strutt: Heliumgehalt und Radioaktivität seltener und gewöhnlicher Mineralien.[9]

G. Gallo: Radioaktivität von Gesteinen aus der Gegend der Zufahrtslinien des Simplon.[10]

---

1) Nat. **79**. 129; Radium **5**. 361 bis 362.
2) Cambr. Proc. **14**. 557 bis 567.
3) Phil. Mag. (6) **16**. 377 bis 396.
4) Atti R. Accad. dei Linc. (5) **17**. 101 bis 106.
5) C. r. **146**. 896 bis 898.
6) Dublin. Proc. **11**. 288 bis 294; Phil. Mag. (6) **16**. 190 bis 197.
7) Proc. R. Soc. (A) **81**. 272 bis 277.
8) Ib. **81**. 278 bis 279.
9) Ib. **80**. 572 bis 594.
10) Rend. R. Accad. dei Linc. **17**. II, 209 bis 214.

Digitized by Google

H. Schlundt: Elektroskopische Bestimmung des Radiumgehaltes einiger „Tufa"ablagerungen von Hot Springs, Arkansas.[1]

F. Bordas: Über die Radioaktivität des Erdbodens.[2]

R. Nasini und M. G. Levi: Erscheinung der Radioaktivität in inaktiven Produkten des letzten großen vesuvianischen Ausbruches vom April 1906.[3]

Vorkommen in Wasser. — J. Joly: Die Radioaktivität des Meerwassers.[4]

A. Brochet: Über die Radioaktivität der Quellen von Plombières.[5]

J. M. del Castillo: Über die Radioaktivität der Quellen von des Lerez.[6]

R. Nasini und M. G. Levi: Physikalisch-chemische Untersuchung über die Wasserquelle von Finggi bei Anticoli di Campagna.[7]

C. Schiffner: Radioaktive Wässer in Sachsen.[8]

Vorkommen in der Luft. — D. Pacini: Über die induzierte Radioaktivität der Atmosphäre im Golf von Genua.[9]

K. Kurz: Eine quantitative Bestimmung des Gehaltes der Atmosphäre an radioaktiven Substanzen.[10]

A. S. Eve: Beobachtungen über den aktiven Niederschlag des Radiums auf hoher See.[11]

S. J. Allen: Die Radioaktivität einer rauchbeladenen Atmosphäre.[12]

J. Satterly: Über den Gehalt der Atmosphäre an Radiumemanation.[13]

A. S. Eve: Über den Radiumgehalt der Atmosphäre in der Nähe der Erdoberfläche.[14]

H. Flemming: Beobachtungen der atmosphärischen Radioaktivität vom Freiballon aus.[15]

---

1) Chem. N. **98**. 199 bis 200.
2) C. r. **147**. 924 bis 925.
3) Rend. R Accad. dei Linc. **17**. II, 435.
4) Dublin. Proc. **11**. 253 bis 256; Phil. Mag. (6) **15**. 385 bis 393.
5) C. r. **146**. 175 bis 177; Le Radium **5**. 47 bis 49.
6) Arch. de Genève (4) **25**. 339 bis 349.
7) Gazz. chim. **38**. 190 bis 216.
8) Verl. von Craz u. Gerlach, Freiburg i. Sa.
9) N. Cim. (5) **15**. 24 bis 28.
10) Physik. Z. **9**. 177 bis 184.
11) Nat. **78**. 604.
12) Phys. Rev. **26**. 483 bis 496.
13) Phil. Mag. (6) **16**. 584 bis 615.
14) Ib. (6) **16**. 622 bis 632. 15) Physik. Z. **9**. 801 bis 803.

Digitized by Google

Mlle. Gleditsch[1] untersucht den Lithiumgehalt radioaktiver Mineralien und findet keinen einfachen Zusammenhang zwischen dem Lithiumgehalt einerseits und dem Kupfergehalt bzw. der Radioaktivität der Mineralien anderseits. W. Ramsay[2] bemerkt in bezug auf diese Arbeit, daß sie nicht als Widerlegung zu der von ihm vermuteten Bildung des Li aus Cu angesehen werden könne, da Na und K wahrscheinlich die hauptsächlichsten Umwandlungsprodukte des Cu seien.

W. N. Hartley[3] zeigt, daß Lithium in sehr vielen Mineralien von verschiedenster Zus. nachweisbar ist. Es besteht kein ersichtlicher Zusammenhang mit den Radioelementen.

G. C. Schmidt[4] wendet das Ostwaldsche Gesetz der Umwandlungsstufen auf die radioaktiven Umwandlungen an. Es ist dann zu erwarten, daß beim Zerfall eines radioaktiven Elementes immer nur ein einziges α-Teilchen wird. — Betrachtet man mit P. A. Guye[5] die Umwandlung eines radioaktiven Stoffes als eine monomol. Rk., so ist die Unabhängigkeit von der Temp. verständlich unter der Annahme, daß konstante Kräfte wirksam sind in einem Medium von konstantem chemischem Wid. In ihrer letzten Arbeit kommen auch P. Cermak und H. W. Schmidt[6] im Prinzip zu einer Unabhängigkeit von der Temp.

E. Meyer und E. Regener[7] haben die sogenannten „Schweidlerschen Schwankungen" der radioaktiven Strahlung weiter untersucht und gründen darauf eine Methode zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums.

An zusammenfassenden Arbeiten sind erschienen:

E. Rutherford: Neue Fortschritte in der Radioaktivität. Nat. **77**. 422 bis 425.

W. Ramsay: Über die Transmutation der Elemente. Arch. de Genève (4) **25**. 329 bis 338; J. chim.-phys. **5**. 647 bis 652.

E. Meyer: Bericht über die Untersuchungen der zeitlichen Schwankungen der radioaktiven Strahlung. Jahrb. d. Radioakt. und Elektronik **5**. 423 bis 450.

W. Makower: The radioactive substances, their properties and behaviour. XII u. 301 S. 5 sh. London, Regan, Paul, R. Trench, Trübner u. Co.

1) C. r. **146**. 331 bis 333; Le Radium **5**. 30 bis 34.
2) Nat. **77**. 412; C. r. **146**. 456 bis 457.
3) Chem. N. **98**. 151 bis 152; Ann. chim. phys. **13**. 127.
4) Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **5**. 115 bis 119.
5) J. chim.-phys. **6**. 294 bis 306.
6) Physik. Z. **9**. 816 bis 821; Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **10**. 675 bis 687.
7) Ann. Phys. [4] **25**. 757 bis 774.

Digitized by Google

XIII. Kolloide.

Arbeiten allgemeinen Inhaltes betreffend Theorie und Systematik der Kolloide.

Eine kritische Behandlung der Grundfragen der Kolloidchemie führt Eduard Jordis[1] dazu, zunächst die Lsg-theorie der Kolloide zu besprechen und eine allgemeine Definition für die Begriffe: Lsg., homogen, Phase zu geben. Namentlich der Begriff homogen habe nur relative, nicht absolute Bedeutung. Nur wenn eine Oberfläche als eine Trennungsfläche auftritt, gibt sie Gelegenheit zur Entstehung von Inhomogenität. Deshalb könne man Hydrosole als Lsgg. bezeichnen. Bei Erörterung der Suspensionstheorie der Kolloide kommt der Vf. zu dem merkwürdigen Resultate, daß die Hydrosole wohl Gemenge fester und flüssiger Anteile, nicht aber Suspensionen, d. h. mehrphasige Gebilde seien, da infolge Gleichheit der Oberflächenspannungen die Trennungsfläche nur bei zwei nicht völlig mischbaren Fll. verschwunden sei. Weiter bespricht der Vf. die Theorien der elektrischen Ladungen, hält sie aber auch nicht für hinreichend, alle Erscheinungen, namentlich die Entstehung der Kolloide zu deuten. Auch an die Adsorptionstheorie knüpft er eine Reihe von Betrachtungen, warnt vor allen Dingen vor allzu weitgehender Anwendung derselben, wenn nicht Rücksicht auf mögliche chem. Rkk. genommen wird. Zum Schlusse weist der Vf. energisch auf die rein chem. Fragen der Kolloidchemie hin, denen er entschieden die Hauptbedeutung beimißt.

Cotton und Mouton haben gefunden, daß kolloide Lsgg. und kristallinische Suspensionen ebenso wie manche Fll. der aromatischen Reihe magnetische Doppelbrechung besitzen, woraus geschlossen werden muß, daß hier kristallinische Teilchen in allen untersuchten Systemen vorhanden sein müssen. P. P. von Weimarn[2] betrachtet diesen Befund und die Resultate der Arbeiten von Svedberg, durch die die Gültigkeit der Gesetze der kinetischen Theorie auch für die Bewegung ultramikroskopischer Teilchen nachgewiesen worden ist, als eine wichtige Stütze seiner schon früher ausgesprochenen Ansicht, daß der innere Zustand der Materie, gleichviel in welcher Formart sie in die Erscheinung tritt, der festkristallinische sei.

In einer weiteren längeren Abhandlung sucht dann P. von Weimarn[3] diese Ansicht theoretisch und experimentell zu beweisen.

---

1) Z. Koll. **2**. 361 bis 367; **3**. 13 bis 26 und 153 bis 166.

2) Ib. **2**. 218 bis 219.

3) Ib. **2**. 199 bis 208, 230 bis 237; Suppl.-Heft II, S. LII—LXI, 275 bis 284, 301 bis 307, 326 bis 335.

Digitized by Google

Der Vf., welcher unabhängig von Hypothesen vorgehen will, geht von den Grundsätzen aus, 1. daß auch die kleinsten Massen der Materie Vektorialität d. h. Kristallnatur besitzen, also absolut amorphe Systeme nicht existieren, 2. daß das Bestehen absolut homogener Systeme zu verneinen ist, endlich 3., daß alle in Frage kommenden Gleichgewichte kinetischer Natur sind. Dann geht der Vf. ausführlich auf das Problem der Kristallisation ein, dessen Theorie er auch für die Bildung und Existenzmöglichkeit ultramikroskopischer Kriställchen entw. Im experimentellen Teil behandelt er vor allem die Umsetzung zwischen $MnSO_4$ und $Ba(CNS)_2$ unter versch. Konzbedingungen und den Einfluß dieser Bedingungen auf die Struktur des $BaSO_4$-Niederschlages. Ferner beschreibt er seine Beobachtungen an Niederschlägen von $Al(OH)_3$ usf., die unter gewissen Bedingungen in kristallinische Form übergehen. Er stellt den Begriff des Niederschlagsformkoeff. auf und macht einige Zusätze zum Massenwirkungsgesetze.

Somit hatte P. von Weimarn gezeigt, daß die Form eines Niederschlages vom grobkristallinischen bis zum gallertartigen Zustand variiert werden kann, wenn die sich momentan im festen Zustand ausscheidende und die in Lsg. verbleibende Substanzmenge entsprechend variiert werden. Dann wird der Bildung feinkörniger Niederschläge und feiner Suspensionen (Sole) durch einen hohen Assoziationsgrad des als Niederschlag ausfallenden Körpers, einen hohen Assoziationsgrad der Rk-komponenten in der Lsg. und einen hohen Viskositätsgrad des Rk-mediums begünstigt. Infolge dieser Erkenntnis ist es dem Vf.[1] möglich gewesen, in Gemischen von Äther und Amylalkohol und anderen höheren Alkoholen event. durch Zusatz von Benzol, Toluol oder Xylol eine ganze Reihe von in Wasser lsl. Salzen, die gut kristallisierbar sind, in gallertartiger Form darzustellen. Zwar sind von Neuberg und von Paal einige Salze in diesem gallertartigen Zustande erhalten worden, diese Forscher haben aber nach des Vf. Meinung die Ursache der Erscheinung nicht erkannt.

Otto Lehmann hat eine grobzellige Gallerte von $CaCO_3$ als flüssige Kristalle angesprochen. Da nun P. von Weimarn nachgewiesen hat, daß die grobzellige Struktur sich an einer großen Reihe von Stoffen verwirklichen läßt, so betrachtet er nunmehr den kristallinisch-flüssigen Zustand als eine allgemeine Eigenschaft der Materie.[2]

---

1) Z. Koll. **3**. 89 bis 91.
2) Ib. **3**. 166 bis 168.

Digitized by Google

Um weitere Argumente für seine Kristallinitätstheorie der Kolloide beizubringen, geht P. von Weimarn[1] zunächst auf eine Anzahl Arbeiten ein, die die Bildung von gallertartigen Niederschlägen und von Solen von Stoffen, die sonst nur kristallinisch auftreten, zum Gegenstand haben, und sucht nachzuweisen, daß hier nur Beispiele seiner ganz allgemein für solche Bildungen aufgestellten Regeln vorliegen. Dann bespricht er die Bedingungen, die erfüllt sein müssen, daß ein beliebiger Stoff in kolloidamorphem Zustande sich bildet, geht weiter auf das Kristallisationsphänomen ein und bespricht den Einfluß der Konz. auf dasselbe. Endlich bespricht er alle Einzelheiten an dem Beispiele des $BaSO_4$, welches als Hauptbeweis für seine weitgehenden Schlußfolgerungen herangezogen wird. Den Aufsätzen des Vf. sind eine große Anzahl Mikrophotographien beigegeben, die das Gesagte illustrieren sollen.

Zur Systematik der Kolloide gibt P. von Weimarn[2] ein Schema, um den ununterbrochenen Zusammenhang zwischen Lsg., Hydrosolen, Suspensionen und Emulsionen hervorzuheben. Er braucht dabei die Bezeichnungen: Emulsoide und Suspensoide, allgemein Dispersoide.

Von Weimarn hatte die Zuordnung von Gelatine- und Agarlsgg. zu den Systemen: Flüssig-flüssig durch Wo. Ostwald für nicht richtig befunden, sondern sieht konz. Lsgg. als Lsgg. eines hochmol. Stoffes an, verd. aber auf Grund einer ultramikroskopischen Unters. für Systeme: Flüssig-fest. Vf.[3] weist mit Recht darauf hin, daß es die ultramikroskopische Unters. nicht erlaubt, einen Schluß bezüglich der Formart der dispersen Phase zu ziehen. Ferner hebt er hervor, daß man aus dem Verhalten der Gelatine usf. in konz. Lsgg. nicht auf ihren wahren Lsg-charakter schließen könne, da Gelatine weder in verd. noch in konz. Lsg. diffundiere. Dann weist der Vf. einen weit verbreiteten Irrtum zurück, daß Diffusions-, Gelatinierungs- und Quellungsvermögen durch chem. Eigenschaften der Stoffe herbeigeführt würden, und führte zum Beweise seiner Ansicht, daß hier nur physik-chem. Bedingungen maßgebend seien, namentlich die Arbeiten von Weimarns, Neubergs u. a. an, die eine ganze Reihe der verschiedensten Stoffe in gallertartigem Zustande erhalten haben. Das alles sind dann Wabengebilde, wie sie schon Bütschli beobachtet hat.

---

1) Z. Koll. **3**. 282 bis 304.
2) Ib. **3**. 26 bis 27.
3) Ib. **3**. 28 bis 30.

Digitized by Google

Um eine möglichst klare Einsicht in das Verhalten reversibler Kolloide zu gewinnen, benutzten H. W. Fischer und Bobertag[1] eine Substanz, die vollkommen elektrolytfrei zu gewinnen ist und eine wohldefinierte chem. Zus. besitzt. Als geeignetstes Material wurde der Myricylalkohol erkannt. Dieser ist bei tieferer Temp. in org. Lsg-mitteln fast unlsl., die Lsl. steigt aber mit zunehmender Temp. schnell an. Bei schneller Abkühlung einer solchen Lsg. bildet sich eine gallertartige Masse, die sich ganz ähnlich wie Gelatine und Agar verhält und bezüglich ihrer Verschiebungselastizität zwischen diesen beiden Substanzen steht. Bei höherer Temp. diffundiert die Substanz merklich durch eine tierische Membran, aus der erstarrten Gallerte diffundieren keine nennenswerte Mengen, obgleich auch bei dieser Temp. noch eine gewisse Lsl. besteht. Daraus folgern die Vff., daß in der Gallerte keine mit der Lsg. benetzte Mikrokristalle enthalten sein können, wie nach der Theorie von Weimarns anzunehmen wäre, sondern daß ein aus der Gelatine bestehendes Netzwerk (wie ein Kristallraumgitter) vorliegt, welches die gelöste Substanz in den Maschen des Netzwerkes festhält. Die aufgenommenen Lsl-kurven zeigen die Form der Lsl-kurve von Phenol in Wasser, d. h. die Zus. beider Phasen ist eine stetige Funktion der Temp. und die Kurve besitzt einen Punkt kritischer Lsl. Hiernach kann nur gefolgert werden, daß sich der Stoff wie ein kolloides Gel verhält, man also eine Adsorption des Lsg-mittels an den Myricylalkohol annehmen muß, d. h. die Zus. der adsorbierenden Substanz ist eine Funktion der Temp., der Konz. der adsorbierten Substanz und der Vorgeschichte der adsorbierenden Substanz. Aus diesen Bedingungen leiten die Vff. dann noch einige sehr instruktive Versuche ab.

Brownsche Bewegung.

Die Brownsche Bewegung und ihre Gesetzmäßigkeiten haben den Gegenstand einer Reihe sehr interessanter Arbeiten gebildet. So fand Perrin[2], daß in einer Gummiguttemulsion, die durch Zentrifugieren von mikroskopisch sichtbaren Teilchen befreit worden war, nach einiger Zeit die Teilchenzahl nach demselben exponentiellen Gesetze von der Schichthöhe abhängig ist, wie die Gasdichte von der Höhe der Gassäule unter dem Einflusse der Erdanziehung. Natürlich sind die Größenordnungen für die Schichthöhe in beiden Fällen sehr versch. (0,1 mm und 6 km). Eine eingehende Berechnung, bei der die Masse der Gummigutteilchen aus ihrer Fallgschw. in einer

1) Jahresber. d. Schles. Ges. f. vaterl. Kultur. **1908.** 1 bis 15.
2) C. r. **146.** 967 bis 970.

Digitized by Google

vertikalen Kapillare nach der Stokesschen Formel berechnet, und N die Molekelanzahl in einem Mol. eines Gases nach der kinetischen Theorie eingesetzt wurde, ergab denn auch eine höchst bemerkenswerte Übereinstimmung für Gase und Emulsion. Danach ist die mittlere kinetische Energie eines kolloiden Teilchens gleich der eines Moleküls. Der Perrinsche Versuch bestätigt somit ausgezeichnet die Hypothese von Einstein, Langevin und Gouy.

Die experimentell gefundenen Werte des osmotischen Druckes kolloider Lsgg. stimmen mit den nach der kinetischen Theorie berechneten der Größenordnung nach überein, Perrin hat sogar vorzüglich stimmende Zahlen gefunden. Jedoch macht Jacques Duclaux[1] einige Einwendungen gegen die Berechnung. Bei Perrins Versuchen mit Gummiguttemulsion ist erstens wahrscheinlich, daß ein Teil der Substanz in wahrer Lsg. sich befindet, da er durch Kollodium durchgeht. Auch ist bei der Verd. der Emulsion mit Wasser eine Änderung der Teilchengröße und ihrer Dichte wahrscheinlich. Ferner macht der Vf. noch die theoretische Einwendung gegen die von Perrin benutzte einfache Abhängigkeit der Konz. der Teilchen von der Höhe der Schicht, daß vielmehr die Lage jedes Teilchens auch vom Gesetze der Wahrscheinlichkeit abhängig ist. Endlich gibt die kinetische Theorie keine Rechenschaft von der Ladung der Teilchen und ihrer Koagulation durch Elektrolytwirkung. Nach des Vf. Theorie müßte der osmotische Druck einer kolloiden Lsg. ebensogroß sein, wie der einer Lsg., die die gleiche Anzahl Ladungen als Ionen enthält. Diese Hypothese hat er an dem Ferrioxydsol mit Hilfe der Kollodiumfiltrationsmethode geprüft und hat eine Übereinstimmung der Größenordnung nach gefunden.

Sodann sucht Perrin[2] festzustellen, ob das Gesetz von Stokes, welches die Gesetzmäßigkeit des Falles einer kleinen Kugel in einer viskosen Fl. mathematisch formuliert, und welches bisher meist für Kugeln mit einem Radius von mehreren Millimetern Größe angewendet und richtig befunden wurde, auch für ultramikroskopische Teilchen gültig ist. Er hat die Gültigkeit an einer schwachsauren Gummiguttemulsion mit einer mittleren Teilchengröße von 0,1 μ experimentell bewiesen und glaubt, daß nichts im Wege steht, dasselbe auch für noch kleinere Teilchen anzuwenden.

Offenbar angeregt durch Duclaux's Einwendungen hat dann Perrin[3] noch einmal experimentell höchst genau beweisen können,

1) C. r. **147**. 131 bis 134.
2) Ib. **147**. 475 bis 476.
3) Ib. **147**. 530 bis 532.

Digitized by Google

daß sich die Teilchen einer Gummiguttemulsion nach demselben exponentiellen Gesetze ihrer Zahl nach in versch. Schichtenhöhe anordnen, wie sich die Dichte eines Gases in versch. Höhe einer Gassäule verhält. Das gilt nur für verd. Emulsionen. Hier kann man annehmen, daß der osmotische Druck einer solchen Emulsion proportional der Teilchenzahl (Konz.) n, also $= kn$ ist. Nimmt man die Gültigkeit der kinetischen Theorie an, so ist dieser osmotische Druck gleich dem, welchen ein vollkommenes Gas in demselben Vol. mit der gleichen Anzahl von Molekülen ausüben würde, also gleich $n \cdot \frac{RT}{N}$, wo N die Zahl der Moleküle in einem Mol., R die Gaskonst. und T die absolute Temp. bedeuten. k muß dann unabhängig von der Natur der Moleküle bei 22° annähernd $= 40 \cdot 10^{-15}$ sein. Das hat der Vf. auch für Gummiguttemulsionen mit sehr versch. Teilchengrößen mit vollkommen genügender Genauigkeit bestätigen können.

Die Temp-abhängigkeit der Brownschen Mol-bewegung hat M. Seddig[1] an einer Suspension von Zinnober, deren Teilchen dadurch von nahezu gleicher Größe erhalten wurden, daß nach längerem Absitzenlassen die obersten Schichten der Suspension abpipettiert wurden, gemessen. Er hat die Lage der Teilchen in zwei aufeinanderfolgenden Zeitmomenten dadurch photographisch fixiert, daß er im Ultramikroskop das Objekt durch zwei kurze Lichtblitze beleuchtete, und hat die vergrößerten Aufnahmen ausgemessen. Einstein hat die Gleichung $\sqrt{\frac{T}{K}}$ für die Entfernung der Anfang- und Endlage eines Teilchens aufgestellt, wo T die absolute Temp., K der Reibungskoeff. dieser Fl. bedeutet. Bei höherer Temp. ist zwar die Bewegung zu schnell, das erklärt aber der Vf. durch Anomalien, die durch seine Heizvorrichtung eintreten, wodurch die Teilchen mit einer wärmeren Wasserhülle umgeben sind. In einigen Fällen ist aber die Bewegung langsamer, als nach der Gleichung zu erwarten ist. Das schiebt der Vf. auf Verunreinigungen der Suspension durch fremde Stoffe. Trotz der gefundenen Abweichungen glaubt der Vf. doch in seinen Versuchen eine experimentelle Bestätigung der kinetischen Wärmetheorie zu finden.

Auch die Kinematographie wurde zur Messung der Brownschen Bewegung herangezogen. So hat Victor Henri[2] die Brownsche Bewegung kinematographisch an einer Kautschukemulsion auf-

1) Physik. Z. **9**. 465 bis 468; Jahrb. Elch. **15**. 263 (1908).

2) C. r. **146**. 1024 bis 1026; Jahrb. Elch. **15**. 264 (1908).

Digitized by Google

genommen. Die Gschw. eines Teilchen wurde dabei im Mittel zu 0,62 μ in $^1/_{20}$ Sekunde gefunden, während die Einsteinsche Formel einen Wert von 0,16 μ fordert. Der Vf. diskutiert versch. Erklärungen für diese Unstimmigkeit. Vielleicht darf man das Gesetz von Stokes auf so kleine Teilchen, wie sie in dieser Kautschukemulsion vorliegen (1 μ), nicht anwenden. Dann konnte Henri[1] auf demselben Wege feststellen, daß durch $^1/_{10}$ Alkali die Brownsche Bewegung gegenüber der in Wasser (es wurde ungefähr auf das 500fache verd. Kautschukmilchsaft verwendet) auf das Doppelte, durch $^1/_{32}$ HCl auf das Siebenfache verlangsamt wird. Dabei tritt noch keine Koagulation ein. Essigsäure soll noch viel stärker wirken, auch in noch viel verdünnterer Lsg. Fällung herbeiführen, als HCl. (Nach des Ref. Erfahrungen muß hier ein Irrtum vorliegen, da die Säuren gemäß ihrer Stärke fällen, es sei denn, daß Essigsäure chem. auf die Teilchen einwirkte.) Durch Harnstoff wird die Bewegung nicht beeinflußt, durch Alkohol aber ebenso verlangsamt wie durch Säure.

Eine bemerkenswerte experimentelle Bestätigung der Einsteinschen Formel $\Delta x^2 = t\frac{RT}{N}\frac{1}{3\pi a\mu}$, wo Δx die mittlere Verschiebung eines Teilchens, t die Zeit, a der Radius des Teilchens, μ die Viskosität des Mediums, R die Gaskonst. ($83{,}2 \cdot 10^6$), N die Zahl Einzelmoleküle in einem Mol., T die absolute Temp. bedeuten, hat Chaudesaigues[2] geliefert. Er fand in der Tat, daß Δx^2 proportional der Zeit, umgekehrt proportional dem Radius der Teilchen und umgekehrt proportional der Viskosität des Mediums ist. Dann berechnete er N aus seinen Versuchsdaten und fand den Wert $64 \cdot 10^{22}$ in guter Übereinstimmung mit dem von Perrin gefundenen Werte $70{,}5 \cdot 10^{22}$. Endlich benutzte er die Wahrscheinlichkeitsrechnung, um die wahrscheinliche Verschiebung eines Teilchens zwischen zwei bestimmten Lagen zu berechnen, und fand eine um so bessere Übereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Werten, je größer die Zahl der Beobachtungen war.

Bekanntlich beschreiben auf Wasser geworfene kleine Kampferstückchen rapide Bewegungen, die aber mit der Zeit aufhören, wobei sich die Stückchen aneinanderlagern, agglutinieren. Zusätze zum Wasser können ebenfalls die Bewegung hemmen. R. Liesegang[3] empfiehlt das Studium der Erscheinung, die eine vergröberte Brownsche Bewegung darstelle. (?)

1) C. r. **147**. 62 bis 65.
2) Ib. **147**. 1044 bis 1046.
3) Z. Koll. **3**. 228.

Digitized by Google

Osmose, Elektroosmose, elektrische Wanderung, Diffusion.

Jede Membran saugt versch. Fll. entsprechend ihrer Natur in versch. Maße auf. Kautschuk z. B. nimmt CS_2 in sehr großen Mengen, von Wasser dagegen nur sehr wenig auf, Pergamentpapier hat umgekehrt nur für Wasser ein größeres Aufsaugevermögen. G. Flusin[1] bringt nun auf beide Seiten der Membran versch. Fll. und mißt die in gewisser Zeit durchgetretene Fl-menge. Dabei stellten sich quantitative Beziehungen zwischen diesem Werte und dem Aufsaugevermögen der Membran heraus.

Wenn an zwei Seiten eines mit feinen Staubteilchen durchsetzten Gasraumes eine Potentialdifferenz von einigen hundert Volt angelegt wird, so sieht man unter dem Ultramikroskop einen Teil des Staubes in der einen Richtung, einen anderen Teil in entgegengesetzter Richtung sich bewegen und einen dritten Teil in Ruhe verharren. De Broglie[2] hat dann noch einige quantitative Messungen der Bewegung ausgeführt. Diese Neutralteilchen nehmen zum Teil durch ionisierende Strahlen Ladung an, und bewegen sich dann.

In einem mit Tondiaphragma versehenen App. bestimmten Frazer und Holmes[3] den Betrag der elektrischen Osmose für versch. Nitrate. Sie fanden, daß ein früher von ihnen empirisch gefundenes Gesetz, daß die Osmose der Alkali- und Erdalkalinitrate umgekehrt proportional dem Verhältnis der Wanderungsgschw. des Kations zu dessen Valenz sei, auch hier zu Recht besteht. Dagegen konnte keine einfache Beziehung zwischen Osmose und spez. Wid. der Lsg. aufgefunden werden.

Es hat sich gezeigt, daß die Wanderung des dialysierten Arsensulfidhydrosols im elektrischen Strome so vor sich geht, daß der mit Wasser überschichtete Meniskus, welcher der pos. Elektrode nahe liegt, mit größerer, und zwar bis zu einem Maximum steigender Gschw. wandert, als der entgegengesetzte auch mit Wasser überschichtete Meniskus, dessen Gschw. mit der Zeit abnimmt. Das Hydrosol wird immer durchsichtiger in der Nähe der pos., immer opaker in der Nähe der neg. Elektrode. Mit der Dauer des Versuches nimmt die Stromstärke zu. Bei Umkehrung der Stromrichtung kehren sich die Erscheinungen um. Da sich nun zeigte, daß die Wanderungsgschw. stärker anwächst als die angewendete Spannung, ferner, daß mit Zusatz von Elektrolyten (KCl) die Wanderungsgschw. wenigstens bis zu

1) Ann. chim. phys. [8] **13**. 480 bis 522.
2) C. r. **146**. 1010 bis 1011.
3) Am. Chem. J. **40**. 319 bis 325.

Digitized by Google

einer gewissen Grenze wächst, auch die Umgebung der Anode stärker und schneller getrübt wird, die Umgebung der Kathode dagegen sich bis zum Verschwinden des Kolloids klärt, so schlossen André Mayer und Eduard Salles[1] daraus, daß die Wanderung des Kolloides von der Wanderung der Ionen der vorhandenen Elektrolyten, die sich event. aus dem Kolloid durch Einwirkung des elektrischen Stromes bilden können, abhängt.

Durch Bestimmung der Diffusionsgschw. und der Leitf. (Wanderungsgschw.) hat Sutherland[2] versucht die Größe großer Moleküle zu bestimmen. Er ist hiermit zu ähnlichen Resultaten, wie sie früher andere Forscher auf abweichenden Wegen erhalten haben, gelangt.

A. Dumanski[3] hatte früher festgestellt, daß die Leitf. der Elektrolyte in Gelatinelsg. eine Verkleinerung erfährt, welche von der Verkleinerung des Leiterquerschnittes durch die schwebenden Kolloidteilchen herrührt. Der Vf. schließt nun, daß auch die Diffusion von gelösten Stoffen durch die Ggw. eines Kolloides eine analoge Veränderung erfahren muß, und stellt eine Berechnung für diesen Fall an, die auch mit den von Bechhold und Ziegler ausgeführten Experimentalunterss. in bestem Einklange steht.

Filtration von Hydrosolen durch kolloide Membranen.

Jacques Duclaux's Filtration kolloider Lösungen durch Kollodium war von Lottermoser angegriffen worden. Der Vf. verteidigt seine Methode gegen diese Einwände Lottermosers[4] und weist besonders darauf hin, daß seine Versuche gezeigt haben, daß das Filtrat bei Anwendung schwachen Druckes stets die gleiche Leitf. während einer Operation behält, wenn auch die Leitf. des Filterinhaltes beträchtlich (auf das Fünffache) zunimmt, und auch unabhängig von der Dichte des Filters dieselbe Leitf. beibehält. Daher sei er wohl im Rechte, das Filtrat als intermizellare Fl. zu bezeichnen. Bechhold wende aber viel zu hohe Drucke bei seiner Ultrafiltration an, wodurch Gerinnung des Kolloides eintreten müsse. Ferner weist der Vf. darauf hin, daß er stets gefunden habe, daß die Leitf. des ganzen Hydrosols größer sei, als die der abfiltrierten, intermizellaren Fl. Hieraus schließt er, daß den Mizellen eine eigene Leitf. zukomme. Die Versuche Malfitanos und Lottermosers bewiesen

1) C. r. **146**. 826 bis 829.
2) Phil. Mag. [6] **16**. 497 bis 512.
3) Z. Koll. **3**. 210 bis 212.
4) Ib. **3**. 126 bis 134.

Digitized by Google

nichts, da bei ihnen zu elektrolytreiche Hydrosole verwendet worden seien. Einen Druckunterschied, der sich zwischen zurückbleibendem Hydrosol und abfiltrierter intermizellarer Fl. herstellt, bezeichnet er endlich als osmotischen Druck der Mizellen.

H. Bechhold weist die Angriffe Duclaux's auf seine Filtration durch kolloide Membranen zurück und betont besonders, daß seine Filtration unter ganz anderen Gesichtspunkten unternommen wurde, als die Arbeiten von Duclaux über Filtration durch Kollodiummembranen.

Oberflächenspannung, Adsorption.

Bekanntlich treten in dünnen Seifenhäutchen oft schwarze Flecke auf, denen man ganz besondere Eigenschaften zuschrieb. G. Bakker[1] weist aber auf mathematischem Wege nach, daß die Oberflächenspannung dieser schwarzen Flecke deshalb unabhängig von deren Dicke ist, weil sie noch immer viel dicker sind, als die für die Oberflächenspannung maßgebende Kapillarschicht.

Es ist bekannt, daß höhere Fettsäuren, z. B. Valeriansäure, die Oberflächenspannung des Wassers in sehr kleinen Konzz. relativ viel mehr erniedrigen als in größeren. Diese Erscheinung ist von Drucker dahin erklärt worden, daß vielleicht die Konz. in der Oberfläche stark von der Durchschnittskonz. abweicht. Ferner hat Ostwald die Erscheinung, daß im Gegensatze hierzu fettsaure Salze die Oberflächenspannung des Wassers kaum merklich ändern, damit begründet, daß nur die nichtdiss. Mole in die Oberfläche gehen sollen. Das hat Bohdan von Szyszkowski[2] dadurch gestützt, daß ein auffallender Zusammenhang zwischen Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers und Diss-zustand der Lsg. besteht. Der Vf. hat ferner eine empirische Formel der Abhängigkeit der kapillaren Steighöhe ($m = 1000$) von der Konz. der wäss. Fettsäurelsg. nach Konstruktion der Kurve aufgestellt und hat deren Gültigkeitsbereich für versch. Fettsäuren festgestellt. Es hat sich gezeigt, daß, während dieselbe für Isobuttersäure ziemlich weitgehende Gültigkeit (bis beinahe zu normaler Konz.) besitzt, doch aber für sehr verd. Lsgg. schon stärkere Abweichungen erkennbar sind, alle höheren Fettsäuren starke, und zwar mit zunehmendem C-Gehalte wachsende Differenzen zeigen. Bei allen untersuchten Säuren sind die Abweichungen bei der Steighöhe 750 ganz oder nahe Null. Kleine Temp-schwankungen, Verunreinigungen des

1) Z. physik. Chem. **61**. 599 bis 606.
2) Ib. **64**. 385 bis 414; Jahrb. Elch. **15**. 160 (1908).

Digitized by Google

Wassers usf. haben nur Abweichungen, die innerhalb der Fehlergrenze der Messungen liegen, zur Folge.

Winkelblech hatte gefunden, daß kolloide Lsgg. durch Lsgmittel, die nicht mit ihnen mischbar sind, an der Grenze beider Schichten, an der eine Emulsion entsteht, ausgeschieden werden. Teilweise mit Wasser mischbare Fll., z. B. Äther, scheiden aber ein Hydrosol nicht ab. Lash Miller und Mc Pherson[1] haben das Verhalten einer Reihe von Solen im letzteren Falle studiert. Das Hydrosol des Ag wird durch Schütteln mit käufl. Amyl- und Isobutylalkohol und ebenso das Amyl- und Isobutylalkosol durch Schütteln mit Wasser vollkommen koaguliert. Wird Phenol zu einem Ag-Hydrosol gebracht, so tritt nur dann Ausscheidung ein, wenn die Fl. trübe wird, also sich eine Oberfläche zwischen den zwei Lsgg. bildet. Das Winkelblech-Phänomen ist also bedingt durch Kapillarkräfte. Das System Silberhydrosol (Goldhydrosol)-Chloroform (CCl_4) und Silberchloroformsol-Wasser scheidet nur ganz wenig Ag ab. Wird Ammoniak zugefügt, so wird der größte Teil des Ag ausgeschieden, ein Teil bleibt in der Schicht, in der das Metall ursprünglich enthalten war. Die Vff. geben dann eine graphische Methode an, um den Faltenpunkt des Dreistoffsystems zu finden. Weiter untersuchten sie das Verhalten von Arsensulfidhydrosol in der Nähe des Faltenpunktes und finden, daß im System Hydrosol, Chloroform, Alkohol bzw. Aceton hier keine Verteilung des As_2S_3 in beide Schichten stattfindet, sondern erst dann, wenn das System homogen wird. Im System Wasser, Äther, Aceton; Wasser, Äthylacetat, Alkohol; Wasser, Äthylacetat, Propylalkohol dagegen verteilt sich As_2S_3 zwischen die beiden Schichten. Antimonsulfid verhält sich wie As_2S_3. CuS verteilt sich dagegen nicht.

Eine Debatte über die Theorie der Adsorption dürfte gewiß wesentlich zur Klärung des Begriffes und seiner Anwendung beitragen. Zunächst sucht Brailsford Robertson[2] zu beweisen, daß das Adsorptionsgesetz sich als ein Sonderfall des Massenwirkungsgesetzes darstellen läßt, man braucht nur das Adsorbens als beteiligt an der Rk., wenn es in großem Überschusse vorhanden ist, mit konstanter Konz. einzusetzen. Dann weist der Vf. darauf hin, daß durch ausgedehnte Oberflächen dann, wenn gelöste Stoffe eine Verminderung der Oberflächenspannung bewirken, dadurch, daß bedeutende Konz-erhöhungen an der Oberfläche eintreten, auch starke Rk-gschw-

1) J. Physic. Chem. **12**. 706 bis 716.
2) Z. Koll. **3**. 49 bis 76.

Digitized by Google

erhöhungen zwischen den gelösten Stoffen eintreten können. Der Mangel stöchiometrischer Verhältnisse zwischen Adsorbens und adsorbierter Substanz ist noch kein Beweis für die Adsorption, da bei unvollständig verlaufenden chem. Rkk. auch von stöchiometrischen Verhältnissen zwischen den reagierenden Substanzen keine Rede ist. Für eine chem. Rk. muß die Rk-isotherme und die Rk-isochore gelten. Wenn die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes für chem. Rkk. mißlingt, so ist das nur ein Zeichen dafür, daß es unrichtig angewendet wurde, oder Faktoren unberücksichtigt geblieben sind, die seine Form verändern. Sodann bespricht der Vf. den Einfluß versch. Faktoren, namentlich den des Vol. der reagierenden Teilchen und der Größe ihrer Oberfläche im Verhältnis zum Vol. auf die Form des Massenwirkungsgesetzes, berührt dabei die Tatsache, daß keine scharfe Grenze zwischen homogenen und heterogenen Systemen gezogen werden darf und kann, und stellt die Grenzbedingungen auf, unter denen die aktive Masse eines suspendierten festen Stoffes als konstant angesehen werden kann. Der Vf. führt dabei unter versch. Voraussetzungen die Berechnungen der entsprechenden Modifikationen des Massenwirkungsgesetzes durch. Er kommt zu dem Schlusse, daß alle Kriterien, die für die Adsorption angeführt werden, ebensogut auch für eine chem. Rk. sprechen. Im Falle der Aufnahme von Sauerstoff durch Platin ist sogar die Bildung des Platinmonoxyds nachgewiesen worden, so daß es sich hier sicher um eine chem. Rk. handelt. Zwar läßt der Vf. die Frage noch offen, ob es sich bei Adsorptionen um eine Erscheinung der kapillaren Verdichtung oder um chem. Rk. handelt, neigt aber doch mehr der letzteren Auffassung als der wahrscheinlicheren zu. Zum Schlusse bespricht er noch kritisch einige Anwendungen der Adsorptionshypothese auf biochem. Erscheinungen.

Gegenüber Robertson stellt dann Herbert Freundlich[1] die Kriterien für den Begriff der Adsorption fest. Es bildet sich in zweiphasigen Systemen, deren eine Phase ein Gas oder eine Lsg., deren andere ein fein verteilter fester oder flüssiger Stoff ist, ein Gleichgewicht her, welches meist von beiden Seiten schnell erreicht wird, und der Gleichung $\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{\frac{1}{p}}$ in weitem Bereiche gehorcht. α und $\frac{1}{p}$ sind Konstt., von denen namentlich $\frac{1}{p}$ mit steigender Temp. zunimmt. Die Reihenfolge, in der versch. Stoffe adsorbiert werden, ist meist von der Natur des Adsorbens wenig abhängig, die Adsorp-

1) Z. Koll. **3**. 212 bis 220.

Digitized by Google

tion eines gelösten Stoffes ist aus wäss. Lsg. viel stärker als aus der eines org. Lsg-mittels. Unter den einfachsten Voraussetzungen läßt sich das Adsorptionsgleichgewicht nicht durch das Massenwirkungsgesetz beschreiben, vielmehr mußten neue Annahmen über die aktive Masse fester und flüssiger Stoffe eingeführt werden, um die Adsorption als Sonderfall eines chem. Gleichgewichtes zu erhalten. Es ist daher am zweckmäßigsten, die Adsorption als eine Oberflächenverdichtung aufzufassen. Man erhält einen stetigen Dichteübergang, aus dem sich eine Grenzflächenspannung folgern läßt, die auch den Sinn des Temp-koeff. ergibt. So erklärt es sich auch einfach, warum relativ Stoffe aus verd. Lsg. am stärksten adsorbiert werden. Es wird die Grenzflächenspannung gerade durch die zuerst zugesetzten kleinen Mengen am stärksten erniedrigt. Der Vf. bespricht dann eine Reihe von Beispielen, um den Unterschied zwischen chem. Rk. und Adsorption zu zeigen. Es können freilich Fälle vorkommen, bei denen gleichzeitig chem. Rkk. und Adsorption stattfinden. Freilich würde die Adsorptionsformel $\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{\frac{1}{p}}$ auch als Henrysches Gesetz dann gelten, wenn sich ein gelöster Stoff oder ein Gas zwischen zwei Phasen verteilt und in der einen Phase diss. Daß aber für alle Fälle, die bisher als Adsorption betrachtet wurden, anzunehmen sei, daß der adsorbierte Stoff bei der Aufnahme durch des Adsorbens diss., ist im höchsten Grade unwahrscheinlich.

Nach der Ansicht Karl Landsteiners[1] war und ist wenigstens vorläufig eine Verknüpfung und Analogisierung der Immunrkk. mit der Adsorption und Kolloidfällung für die Bearbeitung des Gebietes der Immunitätslehre nützlich. Dabei sind aber gerade hier Salzbildungen oder wenigstens elektrochem. Rkk. (soll wohl heißen Ionenwirkungen) anzunehmen.

Endlich ergreift Bayliss[2] noch das Wort, um den Vorwurf Robertsons zurückzuweisen, daß er ausgesprochen habe, Enzymwirkungen usf. seien Adsorptionserscheinungen. Er habe vielmehr bewiesen, daß Enzyme als Kolloide Adsorptionsverbb. bilden können, daß dann das Exponentialgesetz für die Beziehung zwischen Konz. und Wirksamkeit des Enzyms gilt, und daß die Wirkung von Neutralsalzen auf die Wirksamkeit der Enzyme derart ist, wie aus der Bildung einer Adsorptionsverb. zwischen Enzym und Substrat gefolgert werden muß. Eine Adsorptionsverb. zeigt keine konstanten Verhältnisse

1) Z. Koll. **3**. 221 bis 224.
2) Ib. **3**. 224 bis 226.

Digitized by Google

zwischen den Komponenten, diese variieren vielmehr mit der Konz., während bei einer chem. Rk., z. B. auch zwischen einer Säure und einem Alkohol, das Rk-produkt der Ester stets dieselbe Zus. besitzt. Ein anderes Beispiel zeigt, wie zwei Stoffe miteinander je nach den Bedingungen Adsorptionsverbb. und chem. Verbb. geben können. Kongorot wird aus seiner blauen kolloiden Lsg. der freien Säure durch gut gewaschenes Aluminiumoxydgel in der Kälte mit blauer Farbe aufgenommen, adsorbiert, in der Wärme dagegen bildet sich das rote Aluminiumsalz (alle Salze sind rot) der Kongorotsäure, also eine chem. Verb. Mit rein theoretischen Erörterungen wird nichts erreicht, zur Lsg. des Problems der Adsorption sind vor allem experimentelle Unterss. nötig. Es ist natürlich daher ebenso falsch, von vornherein Adsorption anzunehmen, ohne Berücksichtigung der Möglichkeit einer chem. Rk.

Da M. C. Lewis[1] die Gibbssche Theorie der Oberflächenkonz. als die Grundlage der Adsorption ansieht, hat er eine Experimentalprüfung dieser Theorie vorgenommen. Zu diesem Zweck ließ er zunächst versch. Öle, in denen der in Wasser gelöste Stoff unlsl. ist, in eine wäss. Lsg. von glycocholsaurem Natrium tropfenweise einströmen. Dann hat er die Tropfenzahl eines bestimmten Vol. des Öles bestimmt und nach der Gleichung $\sigma = k \cdot \frac{v \cdot \varrho}{n}$, wo σ die Oberflächenspannung, v das gesamte durchgeströmte Vol. des Öles, ϱ die Dichte des Öles und n die Gesamttropfenzahl bedeutet, die Grenzflächenspannung und ihre Abhängigkeit von der Konz. der Lsg. bestimmt. Es ergibt sich eine Kurve, die nur bei größter Annäherung an die Konz. Null starke Krümmung aufweist. Um die Adsorption an einer stark gekrümmten Oberfläche zu studieren, hat der Vf. die Lsg. des Salzes mit dem Öl geschüttelt, wobei eine Emulsion entsteht, dann die Abnahme der Konz. der Lsg. nach dem Schütteln bestimmt und durch Messung der Größe der Tropfen der Emulsion und Ermittlung ihrer Zahl die Gesamtoberfläche an der Grenze und die durch die Oberflächeneinheit adsorbierte Menge des gelösten Stoffes festgestellt. Nach Gibbs läßt sich diese Menge Γ berechnen aus der Oberflächenspannung nach der Gleichung $\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}$, wo c die Konz. des gelösten Stoffes bedeutet. Ferner hat der Vf. auch die Adsorption an einer annähernd ebenen Trennungsfläche zu bestimmen versucht. Es hat sich aber gezeigt, daß das Experiment durchaus nicht mit

1) Phil. Mag. [6] **15**. 499 bis 526.

Digitized by Google

der nach der Theorie geführten Berechnung übereinstimmt, sondern einen 80 mal höheren Wert als die Theorie ergibt, obwohl die experimentell nach zwei Methoden ermittelten Werte übereinstimmen. Dieselben experimentellen Werte hat der Vf. auch mit Farbstoffen, die ebenfalls die Oberflächenspannung des Wassers vermindern, erhalten, also dieselbe Unstimmigkeit mit der Theorie. Der Vf. meint, daß das vielleicht daran liegt, daß er die gelösten Stoffe mit ihren durch Gefrierpunktsbestimmung ermittelten Mol-Gewicht eingeführt hat, daß sie aber in Wahrheit kolloide Lsgg. bilden. Dem widersprechen aber die Befunde mit glykokolsaurem Natrium. Den Färbeprozeß sieht der Vf. an als eine zunächst stattfindende Adsorption, der dann vielleicht eine Koagulation durch „kolloide Neutralisation" folgt.

Durch Wiederholung früherer und Anstellung neuer Versuche erkannten Hantzsch und Wiegner[1], daß die Aufnahme von absolutem HCl resp. NH_3 durch feste org. Basen resp. Säuren einer Rk. erster Ordnung folgt, daß aber die Gschw-konstt. versch. je nach der Beschaffenheit des festen Stoffes ausfallen. Es besteht auch durchaus kein Parallelismus zwischen Absorptions- und Diss-konst., ebenso unterscheiden sich ganz schwache Säuren nicht durch ihre Absorptionskonstt. Bei Verwendung verd. HCl resp. NH_3 ist oft eine Rk. zweiter Ordnung gültig, doch nicht in allen Fällen. Eine Unterscheidung von echten und Pseudosäuren durch die Rk-gschw-konst. ist nicht möglich, da ebenso oft sowohl echte als Pseudosäuren Inkonstt. ergeben, wie umgekehrt Konstt.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß slsl. Niederschläge gelöste Stoffe aus der Lsg., in der sie sich bilden, aufnehmen und hartnäckig auch bei wiederholten energischen Waschungen festhalten. Über die Gesetzmäßigkeiten dieser Adsorption liegen einige Arbeiten vor. So fand Gunnar Jörgensen[2], daß es recht langer Waschungen bedarf, um die aus Oxydation von Zinn mit HNO_3 entstehende Metazinnsäure von HNO_3 vollkommen zu befreien, und hat versucht, durch systematische quantitative Waschungen durch Dekantation die nach jedem Wasserzusatz in der Lsg. und in der Metazinnsäure enthaltene HNO_3 zu ermitteln. Die im Thermostaten unternommenen Versuchsreihen ergaben noch den regelmäßigsten Gang, wenn sich auch der Vf. nicht verhehlt, daß vielleicht nicht lange genug gewartet wurde, als daß sich das Adsorptionsgleichgewicht völlig eingestellt hätte. Dabei nimmt er an, daß die Metazinnsäure die Zus. $Sn(OH)_4$ besitzt,

1) Z. physik. Chem. **61**. 475 bis 490.
2) Z. anorg. Chem. **57**. 353 bis 358.

Digitized by Google

was wohl auch nicht ganz stichhaltig ist. Die Versuche zeigen, daß das Verhältnis der Anzahl Millimole HNO_3 in 1 Mol Metazinnsäure zu der Anzahl Millimole HNO_3 in 1 Mol H_2O mit fortschreitender Waschung zuerst bis zu einem annähernd konstantem Werte zunimmt, dann plötzlich auf den doppelten Wert springt, um langsam wieder abzunehmen. Dieselben Versuche mit HCl und Metazinnsäure zeigten den gleichen Gang.

Auch E. Wohlers[1] berichtet über eine analoge Erscheinung. Wird in einer Lsg. von $KMnO_4$ ein Niederschlag von $BaSO_4$ erzeugt, so behält derselbe, wenn mit Wasser und HCl ausgekocht wurde, eine rosa Farbe, obgleich eine Gewichtsvermehrung des Niederschlages nicht festzustellen ist. Ebenso wird ein in $FeCl_3$-Lsg. erzeugter Niederschlag von $BaSO_4$ gelb gefärbt. In wäss. Lsg. geben die adsorbierten Stoffe auch beim Kochen, z. B. der rosa gefärbte Niederschlag mit SO_2, H_2O_2 oder $(NH_4)_2S$, ferner der gelb gefärbte mit NH_4SCN oder $K_4Fe(CN)_6$ keine Rk., sie verändern die Farbe nicht, dagegen wird der erstere beim Erhitzen zum Glühen braun, der zweite braunrot. Endlich wird ein aus $CoSO_4$-Lsg. gefällter und rosa auch nach dem Kochen mit KCl bleibender $BaSO_4$-Niederschlag bei Erwärmen auf 100° blaßblau und erhält in feuchter Luft die Rosafärbung zurück. Auch Niederschläge von Calciumoxalat und $SrSO_4$ verhalten sich wie $BaSO_4$, während $CaSO_4$, $PbSO_4$ und AgCl diese Erscheinung nicht zeigen. Dieselbe ist daher von der Struktur des Niederschlags unabhängig und eine individuelle Eigenschaft. Durch Lsl-erniedrigung kann sie nicht hervorgerufen sein, da diese Erniedrigung einen theoretisch unmöglich hohen Wert besitzen müßte. Eine reine Adsorption kann auch nicht vorliegen, da sonst nicht einzusehen ist, warum in Lsg. die Rkk. der adsorbierten Salze ausbleiben. Vielmehr nimmt der Vf. an, daß es sich um Bildung komplexer Verbb. handelt, die erst durch Erhitzung zerstört werden.

Nach Beobachtungen von Paul Frion[2] reißt $BaSO_4$ bei seiner Fällung lsl. Stoffe am stärksten in alkalischer, schwächer in neutraler, am schwächsten in saurer Lsg. mit nieder. Die mitgerissene Menge wächst mit steigender Konz. des gelösten Stoffes, sie verdoppelt sich bei Übergang von $^1/_{1000}$ zu $^1/_{100}$ und von $^1/_{100}$ zu $^1/_{10}$ normaler Lsg., sie wächst mit Zunahme der Valenz des Kations des gelösten Stoffes, sie wächst endlich mit steigender Verd. des gelösten Stoffes. Die Befunde fügen sich sehr gut der Regel für die Kontaktelektrisierung, die von Perrin aufgefunden wurde, ein.

1) Z. anorg. Chem. **59**. 203 bis 212. 2) C. r. **146**. 925 bis 926.

Digitized by Google

Paul Rohland[1] studierte die Adsorptionsfähigkeit der Hydroxyde des Si, Al und Fe an Tonen. Er beobachtete, daß von den von ihm untersuchten Tonen aus lsl. Karbonaten das CO_3-Ion vollkommen, aus lsl. Phosphaten das PO_4-Ion teilweise aufgenommen wird. Cl', Br', J', NO_3', SO_4'', Cr_2O_7'' werden nicht adsorbiert. Bei der Adsorption findet ein Austausch der Alkaliionen mit dem des Ca'', welches im Ton enthalten ist, statt.

Bei der Fällung von Arsensulfidhydrosol mit $BaCl_2$ wird stets Barium von dem Niederschlage festgehalten und eine äqu. Menge Säure tritt in der Lsg. auf. Whitney und Ober hatten hiernach auf eine hydrolytische Spaltung des $BaCl_2$ durch das Arsensulfid geschlossen. Linder und Picton hatten dagegen angenommen, da im As_2S_3-Hydrosol stets überschüssiger H_2S enthalten ist, daß dieser mit $BaCl_2$ unter Bildung von BaS, welches von dem Niederschlage festgehalten wird, reagiert. Jacques Duclaux[2] findet nun, daß im Filtrat vom Koagulum stets durch H_2S, auch wenn dieser im Hydrosol überschüssig vorhanden war, eine neue Fällung von As_2S_3 entsteht. Er nimmt hiernach an, daß das Bariumion durch ein im Hydrosol enthaltenes Radikal ausgetauscht wird, hat aber nicht nähere Unterss. zum Beweise dieser Ansicht angestellt.

Die Unters. Katayamas über die Natur der Jodstärke hält Padoa[3] deshalb für nicht einwandfrei, weil nach seiner Ansicht eine kolorimetrische Bestimmung nicht zur Gehaltsbestimmung einer kolloiden Lsg. herangezogen werden darf. Als Beweis für die Richtigkeit seiner Ansicht führt er die kolloiden Goldlsgg., die in versch. Farben auftreten können, an. Auch die Gehaltsbestimmung der Lsg. durch Ausschüttelung mit CCl_4 hält Padoa für verfehlt.

A. Lottermoser und A. Rothe[4] haben geprüft, ob das Adsorptionsgesetz $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$ für die Adsorption von $AgNO_3$ durch amorphes AgJ Gültigkeit besitzt. Zur Erzielung einer stets gleichen Oberflächenbeschaffenheit des Adsorbens wurde in eine ammoniakalische Lsg. von bekanntem Gehalte an KJ ammoniakalische Silbernitratlsg. im Überschusse gebracht, das entstandene $(AgNH_3)J$ mit verd. NH_3 und Wasser ausgiebig gewaschen, wodurch dasselbe in amorphes AgJ übergeht, und dieses weiter mit verd. HNO_3 und endlich aber-

1) Z. anorg. Chem. **60**. 366 bis 368.
2) J. chim. phys. **6**. 592 bis 595.
3) Atti R. Acad. dei Linc. [5] **17**. I, 214 bis 215.
4) Z. physik. Chem. **62**. 359 bis 383; Z. Koll. **3**. 31 bis 33.

Digitized by Google

mals Wasser behandelt, wodurch nur ein wenig NH_4NO_3 adsorbiert bleibt, welches aber auf die Adsorption von $AgNO_3$ keinen Einfluß hat. Der Niederschlag, dessen Gewicht genau bekannt war, wurde dann noch feucht mit $AgNO_3$ zusammengebracht, derart, daß die Konz. der zum Niederschlag gebrachten $AgNO_3$-Lsg. ebenfalls bekannt war. Es wurde durch Variierung dieser Konz. somit die Adsorption mit steigender Konz. der Lsg. untersucht. Hiernach erwies sich das Adsorptionsgesetz als vollkommen gültig. Eine Prüfung des Ergebnisses durch Ermittlung der Adsorptionswerte mit absteigender Konz. war wegen der Langsamkeit der Gleichgewichts-Einstellung nicht möglich. Es wurde aber durch Leitf-bestimmung der Lsg. konstatiert, daß auch das vom AgJ adsorbierte NH_4NO_3 nur äußerst langsam an Wasser abgegeben wird. Es ist bekannt, daß bei der Rk. zwischen J' und Ag' nur dann ein Hydrosol sich bildet, wenn eines der reagierenden Ionen im bestimmten Überschusse bleibt. Ebenso tritt Hydrosolbildung auch bei Beobachtung dieser Regel nur bis zu einer bestimmten Maximalkonz. der reagierenden Lsgg. ein. Diese Maximalkonz. rückt mit wachsender Wertigkeit des Ions, welches dem hydrosolbildenden, d. h. im Überschusse vorhandenen reagierenden Ion entgegengesetzt geladen ist, zu immer kleineren Werten herab. Es zeigte sich weiter, daß frisch gefälltes, amorphes AgJ durch J' wieder peptisiert wird, so zwar, daß die Peptisation mit steigender Konz. der Lsg. an J' durch ein Maximum geht. Die Lage des Maximums hängt von der Wertigkeit des mit dem J' in die Lsg. kommenden Kations ab und rückt mit Zunahme derselben zu sehr kleinen Konzz. herab. Zur Prüfung, ob für die Adsorption von KJ durch amorphes AgJ auch die Adsorptionsisotherme Gültigkeit besitzt, mußte Leitf-messung der Lsg. herangezogen werden, da eine quantitative Bestimmung von KJ zu ungenau ist. Zu diesem Zwecke mußte aber das AgJ vollkommen von anderen adsorbierten Salzen befreit werden. Das wurde dadurch erreicht, daß eine $^1/_{10}$ KJ-Lsg. derart mit $^1/_{10}$ $AgNO_3$-Lsg. versetzt wurde, daß zwar vollkommene Fällung eintrat, aber noch KJ in geringem Überschusse blieb, und dann das AgJ so lange mit immer neuen Mengen Wasser längere Zeit geschüttelt wurde, bis die Lsg. die gleiche Leitf. wie das angewendete destillierte Wasser zeigte. Bei der Adsorption von KJ durch AgJ gilt die Isotherme höchstens bei ganz niedrigen Konzz., es steigt nämlich die Adsorption bis zu einem Maximum und fällt dann stark ab. Die Ursache ist in einer Strukturänderung des AgJ zu suchen, welches mit wachsender KJ-Konz. der Lsg. immer stärker zusammensinkt, also eine immer kleinere Gesamtoberfläche bekommt.

Digitized by Google

Diese Strukturänderung bedeutet eine irreversible Zustandsänderung des AgJ.

Beim Studium der Verteilung von NaOH zwischen Wasser und Baumwolle findet W. Vieweg[1] zunächst einen mehr oder weniger unregelmäßigen Gang der Verteilungskurve, bis dieselbe bei einem Gehalte der Baumwolle von ca. 12 % einen Knick aufweist, von welchem an die Kurve horizontal verläuft. Er schließt hieraus auf die Bildung der Gladstoneschen Verb. $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$. Dieser Knickpunkt wird bei um so tieferer Konz. der Lsg. erhalten, je tiefer die Temp., je höher der Merzerisationsgrad der Baumwolle und je stärker der Gehalt der Lauge an Kochsalz ist. Bei Ggw. von Kochsalz zeigt übrigens die Kurve nach dem Knickpunkte keinen horizontalen, sondern einen aufsteigenden geradlinigen Verlauf, welchen Vieweg durch die der chem. Rk. folgende Adsorption erklärt.

Miller[2] hat dann die Versuche Viewegs rechnerisch und experimentell nachgeprüft und hat gefunden, daß der Verteilungskoeff. $\frac{c_1}{c_2}$ bei mittleren Laugenkonzz. annähernd konstant ist, bei sehr kleinen Konzz. wird er zwar beträchtlich kleiner, das schiebt aber Miller wohl mit Recht auf die in dieser Konz. praktisch vollkommene Diss. des NaOH in der wäss. Lsg. Daß endlich bei höheren Laugenkonzz. wieder ein Abfallen von $\frac{c_1}{c_2}$ stattfindet, sucht Vf. durch einen Entmischungsprozeß, d. h. eine Lsg. der Zellulose durch NaOH, die schon Gladstone beobachtet hatte, zu erklären. Er bringt infolgedessen an der von Vieweg konstruierten Kurve eine Korrektion an, die der Kurve einen ähnlichen Verlauf gibt, wie sie die Kurve des Palladiumwasserstoffs zeigt.

Im Anschlusse an die Beobachtung, daß Kongofilterpapier durch wäss. Salzsäure nicht so weit blau gefärbt wird, als das Papier Feuchtigkeit ansaugt, hat J. Holmgreen[3] höchst interessante Studien über die Gesetzmäßigkeiten zwischen dem Vordringen von HCl und H_2O im Filtrierpapier und der Stärke der Salzsäure und über eine hiervon abgeleitete Bestimmung der Stärke verd. Mineralsäuren gemacht. Zunächst wies er nach, daß an der Erscheinung der Gehalt des Filterpapiers an Kongorot nicht beteiligt ist. Dann konstatierte er, daß an einem auf Filterpapier aufgesetzten Salzsäuretropfen das

1) Ber. **41**. 3269 bis 3275.
2) Ib. **41**. 4297 bis 4304.
3) Biochem. Z. **14**. 181 bis 208.

Digitized by Google

Verhältnis zwischen dem Flächeninhalt des Salzsäurefleckes zu dem Flächeninhalt des diesen umgebenden Wasserringes proportional ist dem Prozentgehalte der Lsg. an Säure. Hiernach läßt sich umgekehrt aus dem Verhältnisse die Stärke der Säure berechnen. Die Gleichung gilt für alle gleichmäßigen Filterpapiersorten, jedoch kann man sie nur dann von einer Sorte auf die andere übertragen, wenn man die Konst. des Papiers kennt, d. h. den Prozentgehalt der Säure, für den das mehrfach erwähnte Flächenverhältnis = 1 ist. Ganz analoge Verhältnisse treten beim Aufsteigen von Salzsäurelsgg. in hängenden Filtrierpapierstreifen auf, das Verhältnis der Steighöhe von HCl zur Steighöhe des Wassers ist unabhängig von der absoluten Steighöhe dasselbe. Auch für versch. Säurekonzz. gilt die entsprechend nach Steighöhen umgeänderte Gleichung. Zum Schlusse gibt der Vf. noch eine einfache Beziehung der Konz. der Salzsäure im Papier zu der Konz. der angewendeten HCl-Lsg. Es verhält sich nämlich die erstere zur letzteren umgekehrt wie der Flächeninhalt des HCl-Flecks zu dem des ganzen Flecks. Die Konz. der Lsg. im Papier ist aber gleich der Konstt. des Papiers plus dem Prozentgehalte der verwendeten Lsg. Lsgg. von HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4 und NaOH verhalten sich ebenso wie die der HCl.

An ausgedehnten Versuchsreihen Goppelsroeders konnte Wo. Ostwald[1] das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Fll. in Filtrierpapierstreifen studieren. Es zeigt sich, daß die Kinetik des Aufstiegs in allen Fällen durch die Exponentialgleichung $s = K \cdot t^m$, wo s die Aufstiegshöhe, die in der Zeit t erreicht wurde, und m und K Konstt. bedeuten. Die Punkte von $\log s$ und $\log t$ liegen in der Tat auf einer Geraden, wie die Gleichung $\log s = \log K + m \cdot \log t$ verlangt. Hiernach lassen sich auch K und m bestimmen, die ihrerseits zur Kontrollberechnung der Werte von s und t dienen können. Die Beziehung gilt auch, gleichgültig ob die Streifen senkrecht oder geneigt zur Fl-oberfläche hängen, nur ergeben sich für von 90° fallende Neigungswinkel versch. Werte für K und m. Bei org. Fll. zeigt sich meist die Gesetzmäßigkeit, daß mit Aufsteigen in der homologen Reihe K abnimmt und m wächst. Meist ist sogar das Verhältnis zwischen den K für zwei in der Reihe aufeinander folgende Verbb. konstant 1,2 : 1 oder 1,1 : 1, für normale Fettsäuren dagegen bleibt m konstant = 0,30. Das m für o- und m-Verbb. ist gleich, für p-Verbb. meist niedriger. Salze mit gleichem Anion haben in äquimolaren Lsgg. das gleiche m. Mit steigender Verd. derselben

1) Z. Koll. 2. Suppl.-Heft II, S. XX bis XXXIX.

Digitized by Google

Salzlsg. (untersucht war von Goppelsroeder die Sole von Rheinfelden) nimmt K ab; der Exponent bleibt praktisch derselbe. Auch alkoholische Lsgg. versch. org. Substanzen wurden untersucht, jedoch traten Gesetzmäßigkeiten des Einflusses der Konstitution hier nicht so klar zutage. Die Gschw. des kapillaren Aufstiegs wird offenbar hauptsächlich durch die innere Reibung der Fl. bestimmt. Der Aufstieg in Filtrierpapier und Glaskapillaren zeigt keine Proportionalität und Gleichsinnigkeit, was wohl in der versch. Benetzbarkeit seinen Grund hat. K ist symbat mit den Durchflußgschww. der Fll. Und zunächst für Alkohole konnte die Beziehung erkannt werden $\frac{T_1 K_1}{T_2 K_2} = K = 0{,}61$, d. h. das Verhältnis der Produkte aus Durchlaufszeit und Gschw-konst. ist konstant. Man könnte daher wohl die Methode des Aufstiegs in Filtrierpapier zur Bestimmung der inneren Reibung einer Fl. verwenden.

Zwar ist die Methode des kapillaren Aufstiegs in Filtrierpapier mit vielen Fehlern behaftet, Pelet-Jolivet und Jess[1] haben sie aber doch angewendet, und haben gefunden, daß die bei den Färbe- und Adsorptionsversuchen mit Farbstoffen gewonnenen Gesetzmäßigkeiten im allgemeinen auch hier zu erkennen sind. Die Farbsäuren, die die Baumwolle nicht färben, zeigen einen beträchtlichen kapillaren Aufstieg, dessen Größe nahezu unabhängig von der Konz. der Farbstofflsg. ist. Die Farbbasen und direkten Baumwollfarbstoffe haben einen schwachen Aufstieg, der mit steigender Konz. der Farbstofflsg. anwächst. Die Kurven Konz-Aufstieghöhe zeigen große Ähnlichkeit mit Adsorptionskurven. Man kann deutlich verfolgen, wie die Farbstoffe angefangen von dem basischsten Fuchsin bis zu den neutralen Rhodaminen immer höher aufsteigen. Aber auch das Mol-gewicht der Farbstoffe hat einen Einfluß, Fluorescein steigt höher auf das Eosin und dieses höher als Rose Bengale. Ferner zeigt sich, daß die Farbstoffe, die am wenigsten aufsteigen, auch am ausgesprochensten kolloide Eigenschaften besitzen. Alle Elektrolyte, die die Adsorption basischer Farbstoffe erhöhen, also solche mit mehrwertigen Anionen und OH', erniedrigen den kapillaren Aufstieg basischer Farbstoffe und des Wassers, die, welche die Adsorption vermindern, das sind solche mit mehrwertigen Kationen und H', erhöhen den kapillaren Aufstieg basischer Farbstoffe. Zwar vermindern Elektrolyte mit solchen Ionen, die eine Verstärkung der Färbung durch saure Farbstoffe bewirken, also solche mit mehrwertigen Kat-

1) Z. Koll. **3**. 275 bis 280.

Digitized by Google

ionen und $H^{\cdot}$, den kapillaren Aufstieg, aber er wird merkwürdigerweise auch durch OH' und mehrwertige Anionen vermindert, eine Tatsache, deren Erklärung noch aussteht.

Wolfgang Ostwalds Studien über die Natur der Bindung der Gase im Blut und in seinen Bestandteilen[1] sind deshalb interessant, weil ihr Vf. auch für diesen Vorgang die Adsorptionstheorie zur Erklärung herangezogen hat. Er weist zunächst auf die Mängel der sogenannten Diss-theorie der Gasbindung im Blut hin. Zunächst ist dieselbe äußerst kompliziert und erfordert eine ganze Anzahl von Annahmen über die im Blute enthaltenen gasbindenden Bestandteile, die hypothetischer Natur sind, dann ist der Zusammenhang zwischen der Abgabe der Gase aus dem Blut mit der Diss. von Verbb. z. B. das $CaCO_3$ nur oberflächlich, ferner läßt sich ein Maximalwert der Sauerstoffaufnahme, wie er bei chem. Bindung desselben vorhanden sein müßte, nicht auffinden, endlich ist nicht zu erklären, warum zunehmender CO_2-Druck die Aufnahme von O_2 durch das Blut steigend vermindert. Der Vf. konnte nun erstens aus den von anderen Forschern angegebenen Zahlenbeispielen feststellen, daß die CO_2-Aufnahme durch Blut und Hämoglobin reversibel ist und sich mit viel geringerem Fehler dem Adsorptionsgesetze fügt, wie dem Diss-gesetze. Damit ist aber sofort erklärt, daß eben auch ein maximales Gasadsorptionsvermögen nicht existieren kann. Bei der O_2-Aufnahme liegen die Verhältnisse komplizierter, aber bei höherem äußeren O_2-Druck stimmt auch hier die Adsorptionstheorie sehr gut. Daß bei niederen Drucken viel weniger O_2 vom Blute aufgenommen wird, als sich nach der Adsorptionsformel berechnet, hat vielleicht entweder seinen Grund darin, daß sich eine chem. Einwirkung des O_2 auf das Blut überlagert, oder wohl wahrscheinlicher, daß immer CO_2 zugegen ist, welches natürlich die O_2-Aufnahme bei geringen Drucken des letzteren ungeheuer viel mehr herabsetzt, als bei höheren. Der Adsorptionstheorie kann der Einwand gemacht werden, daß ja nicht nur das Blut, welches offenbar ein grobdisperses System ist, sondern auch selbst Hämoglobinkristalle reversibel O_2 aufnehmen. Aber auch Hämoglobin hat ein so hohes Mol-gewicht, daß man dasselbe zu den Kolloiden zählen muß. Indessen ist über die Gasaufnahme von Hydrosolen noch nicht allzuviel bekannt. (Ob die vom Vf. angeführte Aufnahme von CO_2 durch das Eisenoxydhydrosol als Beispiel dienen darf, ist nicht ganz sicher, da hier wohl die Möglichkeit der Bildung bestimmter chem. Verbb.

1) Z. Koll. 2. 264 bis 272 und 294 bis 301.

Digitized by Google

vorliegt.) Aber die Adsorptionstheorie ist die einfachere und allgemeinere und wird den Tatsachen besser gerecht wie die Disstheorie, muß also vorerst als die bessere angesehen werden.

Im Zusammenhange mit diesen Erwägungen sind die Versuche Findlays[1] zu erwähnen, welcher feststellen konnte, daß die Lsl. von CO_2 in Wasser erhöht wird durch Ggw. der Hydrosole von Fe_2O_3 und Gelatine, keinen Einfluß erleidet durch die Hydrosole von As_2S_3 SiO_2 und Eiweiß, erniedrigt wird durch Dextrin, lsl. Stärke und Glycogen. Die Lsl. eines Kolloides in Wasser könnte nur eine Lsl-erniedrigung von CO_2 herbeiführen, aber es kommen noch andere Faktoren in Betracht: Bildung einer chem. Verb. mit dem Kolloid, Lsl. des Gases im Kolloid, elektrische Ladung des Kolloides. Der Vf. kündigt Erweiterung seiner Versuche an.

Noch sind allgemeinere Betrachtungen von Eduard Jordis[2] über den Begriff der Adsorption und über einige andere Erscheinungen an Kolloiden zu erwähnen. Der Vf. faßt die Adsorption, d. h. die Aufnahme gelöster Stoffe durch amorphe Niederschläge, als eine gewöhnliche chem. Rk. zwischen den Komponenten auf. Er sucht diese Anschauung an der Wechselwirkung zwischen einer Lsg. von Natriumsilikat und einer solchen von Ferrichlorid zu beweisen. Hierbei tritt allerdings eine chem. Rk. ein, die aber nicht so verläuft, daß etwa sogleich ein Niederschlag von Ferrisilikat ausfiele, sondern bei Anwendung gleicher Äqu. der Komponenten entsteht erst kein sichtbarer Niederschlag, der sich vielmehr erst mit der Zeit bildet, und im Filtrat ist erst wenig Cl und viel Fe enthalten, nach und nach ändert sich aber seine Zus., es reichert sich derselbe bedeutend an Cl und Na an, die annähernd äqu. Verhältnisse aufweisen, und wird arm an Fe und SiO_3. Diesen Vorgang bezeichnet er mit dem Altern und identifiziert ihn somit mit der Änderung des Verhaltens amorpher Niederschläge und Hydrosole. Naturgemäß ist das Verhalten des Rk-gemisches gegen anderweit zugesetzte Stoffe im Laufe dieser langsamen Umsetzung versch., und es ist auch nicht gleichgültig, ob man mit einem Male eine große Menge eines Stoffes, oder dieselbe Menge innerhalb einer geraumen Zeit in kleinen Anteilen zusetzt. Der Einfluß, den die Masse ausübt, ist nach des Vf. Ansicht die Gewöhnung.

Agglutination, Kolloidfällung.

Die Agglutination wird meist in engste Beziehung zur Kolloidfällung gebracht. Zu einer grobsinnlichen Vorstellung von dem

1) Z. Koll. **3**. 169 bis 170. 2) Z. angew. Chem. **21**. 1982 bis 1986.

Digitized by Google

Wesen derselben ist Jacques Loeb[1] durch Beobachtungen an Seeigeleiern gekommen. Der Vf. hat gefunden, daß auch Seeigeleier sich gegen agglutinierende Agenzien ebenso verhalten wie Bakterien, d. h. sich zusammenballen. Da aber diese Eier viel größer sind wie die Bakterien, so kann man hier den Vorgang der Zusammenballung unter dem Mikroskop erkennen. Es zeigt sich, daß die agglutinierten Seeigeleier durch ein Zwischenstück zusammengeklebt sind, welches aus Eisubstanz besteht, so daß hantelartige Formen zustande kommen. Der Vf. meint, daß die Agglutination der Bakterien auf ganz gleiche Weise zu erklären ist, also aus einem Zusammenballen derselben durch Eiweißsubstanz besteht. Die Eiweißhülle ist erst hart und schlüpfrig, so daß zusammenstoßende Teile aneinander abgleiten, durch agglutinierende Agenzien wird sie sirupös und klebend und verklebt die Teilchen miteinander. Der Vf. glaubt, daß hierdurch die bisherigen physik-chem. Erklärungen der Agglutination hinfällig werden.

Um zu entscheiden, welcher Art die Rkk. sind, die eintreten, wenn einmal eine Suspension roter Blutkörperchen in 0,9 proz. NaCl-Lsg. oder 7 proz. Rohrzuckerlsg. durch Elektrolytwirkung agglutiniert und zweitens durch Wasser verflüssigte, dann mit KCl- bzw. Zuckerlsg. verd. Erythrocyten durch Elektrolyte koaguliert, oder besser präzipitiert werden, hat Svante Arrhenius[2] diejenigen Elektrolytkonzz. aufgesucht, die eben im ersten Falle Agglutination, im zweiten Fällung unter sonst gleichen Bedingungen hervorrufen. Es zeigte sich, daß mit wenigen Ausnahmen Agglutination und Fällung ganz parallel gehen, also beide auf dieselben Ursachen zurückzuführen sind. Dabei wird durch die Kochsalzggw. die Fällung verzögert, aber hier bedarf es geringerer Konz. der Elektrolyte als in Zuckerlsg. Bei der Agglutination ist es meist umgekehrt, hier machen die Salze mit drei- und vierwertigen Kationen eine Ausnahme. Bei manchen Elektrolyten (Säuren, $HgCl_2$, $Pb(NO_3)_2$) geht der Agglutination eine Hämolyse voraus, die mit steigender Elektrolytkonz. erst zunimmt, bis sie schließlich, und zwar in immer kürzerer Zeit, vollständig wird, dann wieder abnimmt und endlich in Agglutination übergeht. Wenn man die Lsg. von dem durch $AgNO_3$ und $HgCl_2$ entstandenen Niederschlage abtrennt, und diese untersucht, so zeigt sich, daß Ag und Hg vom Niederschlage festgehalten werden. Es bildet sich also ein Gleichgewichtszustand heraus; denn auch die

1) Z. Koll. **3**. 113 bis 114.
2) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1382 bis 1388.

Digitized by Google

gerade fällende Elektrolytmenge ist von der Menge der Erythrocyten abhängig, jedoch nicht ihnen proportional, aber sie steigt mit der Blutmenge. Deshalb kann auch keine Massenwirkung vorliegen, sonst müßte das Umgekehrte eintreten. Demgemäß wird auch ein schon entstandener Niederschlag durch neue Mengen Blutlsg. wieder gelöst.

Um Lücken in früheren Arbeiten auszufüllen, untersuchte H. W. Woudstra[1] die Wirkung einiger Elektrolyte auf kolloidale Silberlösungen. Der Vf. beschreibt zunächst die Herst. der Silberhydrosole und ihre Gehaltsbestimmung. Er verwendete ein nach Muthmann (eigentlich nach Wöhler) durch Reduktion mit Wasserstoff bei 90° bereitetes, ein nach dem Lea-Prangeschen Verfahren und ein nach Bredig dargestelltes Silberhydrosol. Die quantitative Unters. der Fällungswirkung von Elektrolyten geschah nach der Schulzeschen Methode, die darin besteht, daß zu einem bestimmten Vol. der zu untersuchenden Salzlsg. eine bestimmte kleine Menge des Hydrosols zugesetzt wird. Es zeigte sich, daß Chloride meist chem. unter Bildung von etwas AgCl einwirken. $PbCl_2$ erzeugt eine weinrote Farbe. Die übrigen Salze fällen und geben in sehr starken Verdd. auch zu Farbänderungen Anlaß. Quantitative Versuche zeigten, daß die koagulierende Wirkung in erster Linie von der Valenz des Kations des Salzes abhängt. Mit der Zeit nimmt die Empfindlichkeit der Sole gegen Elektrolytwirkung zu, ebenso mit steigendem Silbergehalt. Alle Sole sind elektroneg. Die theoretischen Betrachtungen über den Prozeß der Koagulation bieten nichts Neues.

Zu dieser Abhandlung Woudstras macht A. Lottermoser[2] einige Richtigstellungen, namentlich wird darauf hingewiesen, daß Argentum Credé früher nach einem dem Carey Leaschen ähnlichen Verfahren, später dagegen mit Hilfe eines org. Schutzkolloides dargestellt worden ist, daß E. von Meyer und der Vf. zuerst die Wirkung eines Zusatzes von Eiweiß zum Carey Leaschen Silber erkannten und an dem nach Schneider gereinigten Carey Leaschen Silber auch quantitative Fällungsversuche mit Salzlsgg. anstellten, die zeigten, daß alle Salze mit einwertigem Kation von Säuren, die leicht lsl. Ag-Salze bilden, die gleiche fällende Kraft besitzen.

In diesem Zusammenhange muß noch eine weitere Arbeit Woudstras[3] Erwähnung finden, die sich mit der inneren Reibung

1) Z. physik. Chem. **61**. 607 bis 632.
2) Ib. **62**. 284 bis 286.
3) Ib. **63**. 619 bis 622.

Digitized by Google

von Hydrosolen und deren Abhängigkeit von teilchenvergrößernden Einflüssen, Zeit- und Elektrolytwirkung, beschäftigt. Der Vf. hat durch Viskositätsmessungen nach der Ausflußmethode die Änderung der inneren Reibung von Silberhydrosolen bestimmt, welche durch Reduktion von Silbercitrat im H_2-Strome bei 90° bis 100°, Auflösen des Rk-produktes in NH_3-haltigem Wasser und Dialyse dargestellt und gereinigt waren. Es zeigte sich, daß alle Einflüsse, die eine Koagulation des Ag mit der Zeit herbeizuführen imstande sind, also Zeitwirkung und Elektrolytzusatz, die Viskosität so lange herabmindern, als noch keine sichtbare Ausscheidung eines Niederschlages eingetreten ist. Es rührt die gegen reines Wasser höhere innere Reibung der Silberhydrosole von der Reibung der Lsg. an der großen Gesamtoberfläche der Silberteilchen her, wird diese durch Zusammentritt der kleinen Teilchen zu größeren ultramikroskopischen Teilchen verkleinert, so muß die innere Reibung abnehmen, wenn die Oberfläche der Teilchen unzusammenhängend ist. Bei Hydrosolen, in denen die Oberfläche der Teilchen zusammenhängt, muß die Viskosität umgekehrt zunehmen. Das ist der Fall bei zusammenhängend erstarrenden Hydrosolen, wie Gelatine, Kieselsäure. Das steht auch im Einklange mit den Tatsachen. Hiernach kann man ein Einteilungsprinzip der Kolloide aufstellen.

Über die bei Kolloidfällungen auftretenden Wärmetönungen sind bisher nur wenig Arbeiten bekannt geworden, und doch dürften wichtige Aufschlüsse aus solchen Versuchen zu erwarten sein. Herlitzka[1] hat feststellen können, daß bei der Aussalzung von Eiweiß durch Ammoniumsulfat keine Wärmetönung auftritt. Die Fällung ist reversibel und es wird kein Salz in den Niederschlag mitgerissen. Wird aber Eiweißlsg. durch Silbernitrat gefällt, so ist die Wärmetönung pos. bei kleiner, neg. bei großer Silbernitratmenge, im Niederschlage aber ist Silber adsorbiert. Offenbar setzt sich die Wärmetönung aus zwei Wirkungen zusammen: die Eiweißfällung besitzt eine pos. Wärmetönung 4,1794 Cal. pro Gramm, die Adsorptionswärme des Silbers dagegen ist — 16,6727 Cal. pro Gramm $AgNO_3$. Die Adsorptionswärme hat also dasselbe Vorzeichen wie die Lsgwärme.

Oskar Teague und B. H. Buxton[2] fügen ihren zahlreichen Arbeiten über die gegenseitige Ausflockung von Kolloiden eine neue Unters. hinzu. Sie konnten erneut durch Versuche die

1) Biochem. Z. **11**. 481 bis 492.
2) Z. physik. Chem. **62**. 287 bis 307.

Digitized by Google

Tatsache bestätigen, daß saure und basische Farbstoffe in äquimol. Mengen zusammengebracht, ein Fällungsoptimum aufweisen, und daß sich die Fällungszone erweitert nach der Seite des Überschusses eines wenig kolloiden Farbstoffes, um so mehr, je weniger kolloid dieser Farbstoff ist. Auch neg. und pos. geladene Hydrosole schließen sich dieser Regel an. Das beim Zusammenwirken saurer und basischer Farbstoffsalze entstehende Salz (meist NaCl) bewirkt nicht die Flockung, zugesetzte Salze erweitern nur die Fällungszone. Es scheint, daß hier keine chemische Bindung der Farbstoffe entsteht, da die Bindung um so fester ist, je höher kolloid die Farbstoffe sind, sie wird selbst durch Kochen mit Säuren oder Alkalien nur schwierig aufgespalten, indem ein Farbstoff in ganz geringer Menge als Salz herausgelöst wird. Verschiedene Eiweißsorten erwiesen sich als wenig kolloid, Serumeiweiß gewinnt höhere kolloide Eigenschaften durch Kochen.

Wäss. Lecithin- und Cholesterinemulsionen zeigen bezüglich ihrer Fällbarkeit sehr versch. Verhalten. Nach den Unterss. von Porges und Neubauer[1] kann man kurzerhand die ersteren den Emulsionskolloiden, die zweiten den Suspensionskolloiden zuzählen. Demnach ordnen sich Lecithinemulsionen gegenüber die Alkalisalze bezüglich ihres Fällungsvermögens nach ihren Anionen in die lyotrope Reihenfolge

$$SO_4'' > C_2H_3O_2' > Fe' > Cl' > NO_3' > Br' > J' > SCN'$$

und nach den Kationen in die Reihe $Li^{\cdot} > Na^{\cdot} > NH_4^{\cdot} > K^{\cdot}$ ein. Dabei tritt bei höheren Salzkonzz. oft überhaupt keine Fällung auf (Vorzonenphänomen). Die Erdalkalikationen zeigen die Reihe $Ba^{\cdot\cdot} > Sr^{\cdot\cdot} > Ca^{\cdot\cdot} > Mg^{\cdot\cdot}$. Bei letzteren beiden tritt außerdem eine unregelmäßige Reihe auf, die auch bei den meisten Schwermetallsalzen sich zeigt. Nur $HgCl_2$ und $Hg(CN)_2$ fällen überhaupt nicht. Cholesterinsuspensionen dagegen verhalten sich Salzen gegenüber ganz ähnlich wie Mastixsuspension.

Bezüglich der Rolle der Kolloide bei der Reinigung von Abwässern weist J. H. Johnston[2] darauf hin, daß bei allen Klärverfahren die Oberflächenwirkung auf die in den Abwässern enthaltenen Kolloidsubstanzen die Hauptrolle spielt. In den Kammern ist daher die Wirkung um so größer, je mehr Wände vorhanden sind, dann wird der zu Boden gesunkene Schlamm durch die infolge von Gärung entstehenden Gase gehoben, kommt mit den noch sus-

1) Biochem. Z. 7. 152 bis 177.
2) Z. Koll. 2. Suppl.-Heft II, S. I bis III.

Digitized by Google

pendierten Kolloidstoffen in Berührung, adsorbiert sie und setzt sich beim Entweichen der Gase mit ihnen wieder zu Boden. Auch bei den Füll- und Tropfkörpern wirkt deren Oberfläche, und zwar um so intensiver, je mehr sie durch abgesetzten Schlamm vergrößert wird. Die chem. Verfahren beruhen auf Fällung durch Agenzien, die aber nur in verhältnismäßig kleiner Menge zugesetzt werden, dann hilft der entstehende Niederschlag durch seine Adsorptionswirkung die übrigen org. Kolloide niederschlagen.

Die Klärmethode zur Unters. von Abwässern wird folgendermaßen durchgeführt. Zu 200 ccm Abwasser werden 2 ccm 5 proz. Natriumacetatlsg. und 2 ccm 10 proz. Ferriammoniumalaun zugesetzt; die Probe wird nach dem Umschütteln erhitzt, 2 Minuten im Sieden erhalten, nach dem Abkühlen filtriert, und das Filtrat ebenso untersucht wie die ungeklärte Probe. Die Methode ist weniger Irrtümern unterworfen als die Dialysiermethode und gibt instruktivere Resultate. Die Unters. der Fll. vor und nach der Klärung geschieht durch Oxydation mit saurer $KMnO_4$-Lsg. nach dem Kubelschen Verfahren. Diese Versuche haben John Fowler, Sam Evans und Chadwick Oddie[1] auf die versch. Abwässer, auch solche, die Faulkammern entstammen, ausgedehnt. Sie finden, daß die in den Abwässern enthaltenen oxydablen Stoffe in suspendierte, kolloid gelöste und kristalloid gelöste einzuteilen sind, und daß jede Art für sich behandelt werden muß. Die Art und Menge derselben hängen von mannigfachen Umständen ab.

Paul Ehrenberg[2] beleuchtet die Bedeutung der Kolloide im Boden für die physik., chem. und bakteriellen Eigenschaften derselben. Der Frost bewirkt dadurch eine Auflockerung des Bodens, daß die Kolloide (vielleicht Humuslsgg.) irreversibel gefällt werden. Unter der Wirkung von Salzen ist zunächst die des Kalkes zu nennen. Alle Kalksalze, am meisten aber $Ca(OH)_2$, rufen eine Flockung der neg. geladenen Kolloide im Boden durch ihre zweiwertigen Kationen hervor. Es ist das eine krümelbildende Wirkung. Umgekehrt wirken OH', auch Alkalikarbonate diesem Einflusse entgegen, sie erhöhen die Beständigkeit der Bodenkolloide. Dasselbe tun mehrwertige Anionen, z. B. Zitronensäure, die durch bakterielle Tätigkeit aus Zucker entstehen kann. Bekannt ist ja die große Adsorptionsfähigkeit der Kolloide, so daß Pflanzennährstoffe, z. B. die Phosphorsäure, von Moorboden stark festgehalten werden. Sie können abgabefähig werden durch Aus-

1) J. Chem. Soc. Ind. **27**. 205 bis 213.
2) Z. Koll. **3**. 193 bis 206.

Digitized by Google

trocknen ev. bei höherer Temp.: Brennen der Moore, oder Zusatz gebrannten Tons. Die Bildung des Ortsteins, d. h. einer steinharten, undurchlässigen Schicht in nicht zu großer Tiefe, erklärt der Vf. dadurch, daß die Humusbestandteile durch salzarmes Wasser, also Regen, in tiefere, salzreichere Schichten geführt und dort mit anderen Kolloiden durch die Salze zu festem Stein verkittet werden. Zum Schlusse weist der Vf. darauf hin, daß Bakterienaufschlemmungen sich wie Kolloide verhalten, also mit anderen Kolloiden und Salzen beeinflußt werden können, deren Einfluß für ihre Betätigung günstig oder ungünstig sein kann.

Zustand der Farbstoffe in Lösung und Theorie der Färbung.

R. Höber und S. Chassin[1] konnten durch erneute Versuche feststellen, daß die Farbstoffe, wenn sie von den Nierenepithelien des Frosches nicht aufgenommen werden, hochkolloid sind. Umkehren läßt sich dieser Satz nicht; denn es werden auch einige hochkolloide Farbstoffe von der Niere aufgenommen. Wenn dagegen ein Farbstoff wenig oder nicht kolloid ist, wird er leicht aufgenommen. Diffusions- und Fällungsversuche der Farbstofflsgg. mit Salzen ($CaCl_2$ und $NiCl_2$) ergaben ungefähr dieselbe Reihenfolge der Kolloidität. Dabei gibt die Höhe des Mol-gewichts nicht ohne weiteres ein Maß für den Grad der Kolloidität (das wurde schon von Buxton erkannt). Das was für die Froschniere gilt, läßt sich nicht sofort auch auf Säugernieren übertragen. Es zeigen aber die Versuche, daß man die Wirksamkeit oder Unwirksamkeit vieler Stoffe als pharmazeutische Mittel nicht nur nach chem., sondern vor allen Dingen nach physikochem. Grundsätzen erklären muß.

Von H. Freundlich und W. Neumann[2] wurde dann das Diffusionsvermögen und die ultramikroskopische Auflösbarkeit ihrer Lsgg. zur Einteilung der Farbstoffe herangezogen. Die hochkolloiden Farbstoffe lassen sich aber weiter noch einteilen in solche, die die Eigenschaften des Lsg-mittels nicht beeinflussen, die also den Suspensionskolloiden zugezählt werden müssen, demnach durch sehr geringe Mengen von Elektrolyten gefällt werden; und solche, welche die Oberflächenspannung des Lsg-mittels herabsetzen, die auch nur durch größere Elektrolytmengen ausgesalzen werden, somit als Emulsionskolloide bezeichnet werden können. Dabei spielt aber die Natur des

1) Z. Koll. **3**. 76 bis 80; vgl. auch Höber und Kempner, Biochem. Z. **11**. 105 bis 120.

2) Z. Koll. **3**. 80 bis 83.

Digitized by Google

Lsg-mittels eine ausschlaggebende Rolle; denn nur in wäss. Lsg. sind sie Kolloide, in alkoholischer dagegen zeigen sie das Verhalten wahrhaft gelöster Stoffe.

Endlich konnten L. Pelet-Jolivet und A. Wild[1] nachweisen, daß die Farbstoffsalze sämtlich Elektrolyten sind; ihre äqu. Leitf. nimmt ganz gesetzmäßig mit steigender Verd. zu. Auch einige Farbsäuren verhalten sich ebenso. Die Säure des Kongorots dagegen ist, wenn sie durch HCl aus dem Kongorot gefällt wird, ein blaues Produkt, das beim Auswaschen mit Wasser schließlich eine kolloide Lsg. gibt. Diese zeigt eine äußerst geringe Leitf. Bei ultramikroskopischer Beobachtung zeigen manche Farbstoffe keine, andere wenige, wieder andere viele Einzelteilchen. Hiernach begründen die Vff. eine Einteilung in nicht kolloide, wenig kolloide und kolloide Lsgg. Es ordnen sich aber so die Farbstoffe nicht alle in dieselbe Reihenfolge, wie sie andere Forscher durch die Diffusionsfähigkeit der Farbstoffe aufgestellt hatten. Durch Elektrolytzusatz zu den Farbstofflsgg. kann eintreten eine Lsl-beeinflussung mit deutlich wahrnehmbarer Kristallisation. Dies betrachten die Vff. als eine Stütze für die Kristallinitätstheorie der Kolloide von Weimarns. Es können ferner aber auch doppelte Umsetzungen und endlich kolloide Gerinnung stattfinden.

Zur Färbungstheorie äußert sich rein theoretisch Hugo Fischer.[2] Er erhebt gegen die grundlegende Voraussetzung der Adsorptionstheorie, die darin bestehen soll, daß die Kolloidsubstanz innere Oberflächen besitze, Bedenken. Diese Grundlagen bilden die Micellartheorie Nägelis, die Wabentheorie Bütschlis und besonders die Porentheorie. Vor allem ist es das Verhalten der Stärke gegen Farbstoffe und Säure, die dem Vf. nicht mit diesen Theorien vereinbar erscheint. Erstens könnte in der kurzen Zeit von 15 Sekunden ein gequollenes Stärkekorn unmöglich bis zum innersten Kern durchgefärbt werden, wenn ultramikroskopische Kanälchen in ihm die Aufnahme des Farbstoffs an den inneren Oberflächen vermittelten, weil eine Rechnung zeigt, daß innerhalb dieser Zeit ein 250 maliger Austausch des Inhibitionswassers mit der umgebenden Fl. stattfinden müßte. Ferner wird ein solches Stärkekorn wohl in einer wäss. Fuchsinlsg. gefärbt, nicht aber in einer solchen in 50 proz. Alkohol. Ebenso wird Essigsäure aus wäss. Lsg. aufgenommen. Wenn die Stärke auch nichts mehr an Alkohol abgibt, so wird doch sofort ein

1) Z. Koll. **3**. 174 bis 177.
2) Z. physik. Chem. **63**. 480 bis 486.

Digitized by Google

blaues Lackmuspapier gerötet, wenn man ein solches Stärkekorn auf demselben mit etwas Wasser befeuchtet.

Viel experimentelles Material zur Theorie der Färbung hat auch neuerdings wieder Pelet-Jolivet mit seinen Schülern gebracht. So studierte er mit N. Andersen[1] die Aufnahme versch. Farbstoffe und ihrer Salze durch Wolle. Dabei hat sich herausgestellt, daß die Aufnahme basischer Farbstoffe in der Reihenfolge ihrer Anionen Cl', SO_4'', PO_4''' und OH' erhöht wird. Ferner ergab sich, daß Farbsäuren zunehmend aufgenommen werden mit wachsender Wertigkeit des mit ihnen verbundenen Kations. Das $H^{\cdot}$ steht dann an derselben Stelle wie $Al^{\cdot\cdot\cdot}$. Wie die Farbsäuren verhalten sich auch die direkten Baumwollfarbstoffe. Das kommt daher, daß Wolle in Wasser neg. Ladung besitzt, weshalb sie leicht das entgegengesetzt geladene Ion eines basischen Farbstoffes adsorbiert. Bei sauren Farbstoffen nehmen die Vff. eine Umladung der neg. Ladung der Wolle in eine pos. Ladung durch die mit diesen Farbstoffen in die Lsg. kommenden Kationen an, die naturgemäß mit steigender Wertigkeit derselben zunimmt und auch durch $H^{\cdot}$ stark erhöht wird. Aber die pos. Ladung ist stets schwächer als die ursprüngliche neg.; demgemäß wird auch weniger von den sauren als von den basischen Farbstoffen von der Wolle aufgenommen. Von einer sehr verd. Lsg. einer Farbsäure wird auch Seide (die ebenfalls neg. geladen ist) nicht gefärbt, weil die geringe $H^{\cdot}$-Ionenkonz. nicht imstande ist, die Faser umzuladen. Die erhöhte Aufnahme von Farbstoffen in der Wärme erklären die Vff. durch größere Wanderungsgschw. der Farbstoffionen unter diesen Bedingungen.

Allgemeinere Gesichtspunkte ergeben sich aus einer weiteren Abhandlung Pelet-Jolivets über die Beziehungen zwischen Färberei und Adsorption.[2] Nach einleitenden Bemerkungen über die versch. Färbetheorien, über die Begriffe Absorption und Adsorption bringt der Vf. an vielen Beispielen den Beweis, daß Farbstoffe sich zwischen Lsg. und feste Stoffe verschiedener Art nach dem Adsorptionsgesetz $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$ verteilen. Dabei werden basische Farbstoffe außer von Tierkohle nur von Wolle, Seide, Baumwolle, Kieselsäure, gebeizter Baumwolle, Stärke, Kaolin, Al_2O_3 und Fe_2O_3, saure dagegen nur durch Wolle, Seide und die versch. Sorten von Tierkohle aufgenommen. Ist die Färbung schwach und wenig echt, so ist $\frac{1}{p}$ meist größer als

1) Z. Koll. **3**. 206 bis 210.

2) Arch. des sc. phys. et natur. [4] **25**. 430 bis 452.

Digitized by Google

0,25 (bis 5,0), ist sie echt, so ist $\frac{1}{p}$ kleiner als 0,25, meist 0,15. β scheint um so größer zu sein, je stärker die Adsorption ist. Zwischen gewöhnlicher Adsorption und der von Farbstoffen besteht der Unterschied, daß Farbstoffe an Wasser nur wenig von dem Adsorbens abgegeben werden, aber auch die festgehaltene Farbstoffmenge steht in bestimmter Beziehung zur Konz. der Lsg., derart, daß die Adsorptionskurve und die Kurve der nicht auswaschbaren Farbstoffmengen, bezogen auf die ihnen zugehörigen Konzz., der Lsg. parallel laufen. Hieraus folgt, daß die Färbung kein chem. Vorgang sein kann. Warum bei Färbung mit Salzen basischer Farbstoffe die Säure des Farbstoffsalzes frei in der Lsg. verbleibt, während die Salze saurer Farbstoffe als solche aufgenommen werden, ist noch rätselhaft.

Die Versuche Sisleys[1] endlich haben gezeigt, daß die Verbb. zwischen Anthracen, β-Naphtol, Indol, Skatol mit Pikrinsäure, die in Benzollsg. leicht sich bilden, durch Wasser mehr oder weniger leicht vollkommen zersetzt werden. Diese Verbb. bilden sich nicht in verd. wäss. Lsg., sie entstehen aber sofort, wenn genügende Mengen von Mineralsäuren der wäss. Lsg. zugesetzt werden. Umgekehrt werden eigentliche Pikrate, z. B. Guanidinpikrat, durch Mineralsäuren zersetzt. Die Aufnahme der freien Säuren von Farbstoffen und des Tannins durch Seide erfolgt genau so nur in konz. Lsg., bei genügender Verd. bleibt die Seide vollkommen intakt, ein Zusatz von Mineralsäure ermöglicht erst die Aufnahme der genannten Säuren aus verd. wäss. Lsg. Es ist klar, daß diese Versuche von höchster Bedeutung für einen Teil des Färbeproblems sind. Sie deuten darauf hin, daß vielleicht auch hier Mol-verbb. entstehen zwischen tierischen Fasern und den definierten Farbstoffsäuren.

Verhalten der Gelatine in Lösung und Gerberei.

Die Lsl. der Gelatine in Wasser wird nach Versuchen von Larguier des Bancels[2] viel stärker durch Salze mit zweiwertigen Kationen erhöht als durch solche mit einwertigen Kationen. Dabei ist dem Ion NO_3' eine größere Wirkung in demselben Sinne als dem Cl' zuzuschreiben. Auch Alkohol und Aceton erhöhen die Lsl. der Gelatine.

Auch Lumière und Seyewetz[3] haben sich mit der Lsl-beeinflussung der Gelatine durch gelöste Stoffe beschäftigt. Ihre Unterss.

1) Bull. soc. chim. [4] **3**. 919 bis 927.
2) C. r. **146**. 290 bis 293.
3) Bull. soc. chim. [4] **3**. 743 bis 750.

Digitized by Google

haben folgende Resultate gezeitigt: Nur oxydierend wirkende anorg. Stoffe, wie Phosphormolybdänsäure, Chlorwasser, Ferrisalze, $AuCl_3$, $KMnO_4$ usf., fällen in verd. Lsg. und die Fällungen sind meist unlsl. in kochendem Wasser, alle übrigen Salze müssen eine hohe Konz. (über 15 %) haben, um die Lsg. zu fällen, und dann löst Verd. mit Wasser die Fällung wieder auf. Der Schmelzpunkt der Gelatine wird nicht geändert. Von org. Stoffen fällen ein- und mehrwertige Phenole und ihre Derivate, auch deren Carbonsäuren, nicht aber deren Salze die Gelatinelsg.; Naphtole, Amine und Aminophenole fällen nicht. Die Fällungen sind in Wasser lsl. Stoffe, die in verd. Lsg. die Gelatine zwar nicht fällen, sie aber unlsl. machen, sind Chromoxydsalze, Formaldehyd, Chinon, Chinhydron, Chinonchlorimid und die Oxydationsprodukte versch. Phenole, wie Hydrochinon, Brenzkatechin, Gallussäure, Pyrogallol, Monochlorhydrochinon. Alle Stoffe, die die Gelatine und deren Fällungen unlsl. machen, werden von der Gelatine festgehalten, ein Umstand, der sich oft durch Färbung derselben geltend macht.

Schon von einer ganzen Reihe von Forschern ist versucht worden festzustellen, ob die Fällungen einer Gelatinelsg. durch Tannin Verbb. beider Stoffe enthalten. J. T. Wood[2] hat diese Versuche wieder aufgenommen und fand, daß die größte Menge Tannin, welche 1 g trockene Gelatine aufnehmen kann, 2,4 g ist, vorausgesetzt, daß die Lsg. einen großen Überschuß an Tannin enthält. Die Kurve, die die Abhängigkeit der Zus. des Niederschlags von der Konz. der angewendeten Tanninlsg. kennzeichnet, sieht fast wie eine Adsorptionskurve aus, wenn sie nicht schließlich einen horizontalen Verlauf nähme.[2] Der Niederschlag gibt an Wasser, namentlich an heißes, eine beträchtliche Menge Tannin wieder ab. Aus einer Tanninlsg. nimmt Gelatine in ungefähr 24 Stunden die größte Menge Tannin auf, bei längerem Verweilen des Niederschlags in der Lsg. wird wieder etwas Tannin abgegeben. Bei höherer Temp. enthält die Fällung mehr Tannin als bei tieferer. Der Niederschlag ist im trockenen Zustande eine bröckelige gelbbraune Masse, welche in kochendem Wasser zu einer zähen, fadenziehenden Substanz schmilzt. Beim Kochen mit MgO wird alles Tannin abgegeben. Daher kann die Ansicht von Lumière und Seyewetz nicht richtig sein, welche dahin

1) J. Soc. Chem. Ind. **27**. 384 bis 387.

2) Neuerdings haben Schmidt und Marc bekanntlich festgestellt, daß jede Adsorptionskurve schließlich den oben geschilderten Verlauf nimmt, d. h. horizontal wird. Es entspricht dieser Wert von $\frac{x}{m}$ der sogenannten Sättigungskonz.

Digitized by Google

geht, daß die Gelatine durch Tannin nur bei Ggw. von Luftsauerstoff und Alkali unlsl. gemacht wird. Chromierte Gelatine verhält sich gegen Tannin ebenso wie reine Gelatine. Der Vf. findet, daß Tannin von Gelatine ebenso aufgenommen wird wie HCl (Procter).

Es ist bekannt, daß vollkommen neutrale Gelatinelsg. im elektrischen Potentialgefälle nicht wandert, dagegen bei Zusatz von Säure pos., bei Zusatz von Alkali aber neg. Ladung annimmt. Der Teil der Haut, welcher zu Leder verarbeitet wird, steht der Gelatine sehr nahe. Andrea Ricevuto[1] meint deshalb mit Recht, daß auch sie sich wie die Gelatine verhält. Die vom Vf. untersuchten org. Gerbstoffe reagieren im dialysierten Zustande sauer, wandern nach der Anode, werden aber pos. geladen, wenn man sie mit NaOH alkalisch macht(?). Dialysierte Gelatinelsg. und ebensolche Gerbstofflsgg. fällen nach des Vf. Versuchen einander nicht gegenseitig, eine Fällung tritt aber ein bei Zusatz von nicht zu wenig Säure. Es muß also durch diesen Zusatz offenbar erst der Gelatine die dem Gerbstoffe entgegengesetzte Ladung erteilt werden. Bei Mehrzusatz von Säure (HCl) kann die Fällung wieder ausbleiben (durch Umladung?). Den Gerbevorgang mit org. Gerbstoffen denkt sich der Vf. ganz analog. Chromalaun scheidet das Oxyd im elektrischen Strom in reinem Zustande oder bei Zusatz von sehr wenig NaOH an der Kathode ab. Erst wenn man mit Na_2CO_3 alkalisch macht, wandert es zur Anode. Daher kommt es, daß Chromalaun nur bei Ggw. von Soda gerbend wirkt. Beim Zweibadverfahren entsteht Schwefel, welcher als Kolloid neg. geladen ist, dieser wird also auch gerbend wirken.

W. Fahrion[2] sieht die Gerbe- und Färbevorgänge im wesentlichen als identische Vorgänge an. Aber er kann nicht anerkennen, daß die Aufnahme von Gerbstoff bzw. von Farbstoff durch das Substrat nur physik. Natur, also eine Adsorption sei. Zwar hat man sowohl bei Behandlung von Hautpulver mit Gerbstoffen und von Fasern oder anderen Körpern (namentlich Kolloiden) mit Farbstoffen keine stöchiometrischen Verhältnisse feststellen können und die Gültigkeit der Adsorptionsgesetze erkannt; das soll aber nach seiner Ansicht nur daran liegen, daß gar nicht die ganze Faser in Mitleidenschaft gezogen wird, sondern nur ihre äußersten Teile, somit könnten sich keine stöchiometrischen Verhältnisse ergeben. Damit aber erkennt ja der Vf. direkt den Färbe- und Gerbevorgang als eine Oberflächenrk., also Adsorption an.

---

1) Z. Koll. **3**. 114 bis 118.
2) Chemikerz. **32**. 357 bis 358.

Digitized by Google

Justin-Mueller[1] dagegen begründet seine Ansicht, daß Gerbe- und Färbevorgang versch. Vorgänge seien, damit, daß das Leder ganz andere Eigenschaften wie die Blöße habe, in der gefärbten Faser aber die Faser dieselbe geblieben sei und auch der Farbstoff noch unverändert erkannt werden könne. Die Färbung sei deshalb als Adsorptionsvorgang, die Gerbung als Adsorption mit gleichzeitiger chem. Rk. anzusehen.

Edmund Stiasny[2] führt alle ihm bekannten Tatsachen auf, die gegen die Annahme sprechen, daß bei der Gerbung der Haut chem. Prozesse mitwirken. Einige derselben sind folgende: Wird Leimlsg. durch Gerbstoff gefällt, so ist die Zus. des Niederschlages in hohem Grade von dem Verhältnis der Komponenten und den Umständen, unter denen die Fällung ausgeführt wird, abhängig. Diese Fällung kann durch Schutzkolloide, wie Eisenoxyd-, Thoriumoxydsol, endlich durch Leimüberschuß verhindert werden. Gerbstoffähnliche, aber weniger kolloide, oder kristalloide Stoffe erzeugen keine Leimfällung. Ebenso fällt β-Kieselsäure Leimlsg., die Myliussche α-Kieselsäure, die wahrscheinlich eine wahre Lsg. ist, dagegen nicht. Gallussäure wird zwar von Gelatinegel adsorbiert, gibt aber in Gelatinesol keinen Niederschlag. Das Hauptargument aber gegen eine chem. Theorie der Gerbung ist die Tatsache, das Gerbstoffe nach denselben Gesetzen von Haut, wie von Tierkohle, Tonerde und Silikaten aufgenommen werden, d. h. daß hier auch das Adsorptionsgesetz exponentieller Natur Gültigkeit besitz. Die Aufnahmefähigkeit der Tonerde für Tannin hängt nur von der Oberflächenbeschaffenheit derselben ab.

Eine weitere Abhandlung Stiasnys[3] beschäftigt sich mit sämtlichen beim Gerbeprozesse vorkommenden Manipulationen. Das Wässern, die erste Vorbereitung für die Gerbung, ermöglicht eine Lockerung aller Bestandteile, die dadurch adsorptionsfähiger werden. Die Haarlockerung ist mit Quellung der Lederhaut verbunden und wird erreicht durch Bakterien, dann aber durch $Ca(OH)_2$ am vorteilhaftesten bei Ggw. von $Ca(SH)_2$. Hier wirken neben den OH^- auch die Kationen. Man kann erkennen, daß die haarlockernde Wirkung in der Reihenfolge KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, NH_4OH zunimmt, die schwellende und prallmachende Wirkung in derselben Reihenfolge abnimmt. Das Äschern bezweckt eine weitere Lockerung

1) Chemikerz. **32**. 430.
2) Ib. **32**. 593 bis 594.
3) Z. Koll. **2**. 257 bis 263.

Digitized by Google

der Lederhautfasern durch Lösen verklebender Hauteiweißstoffe. Dabei erfolgt eine weitere Schwellung, die aber beim Entkalken in schwachsaurer Lsg. wieder etwas zurückgeht. Der eigentliche Gerbeprozeß ist eine Adsorption, die sich, wie nachgewiesen ist, nach der Isotherme $\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{\frac{1}{p}}$ vollzieht. Der Vf. konnte dann nachweisen, daß Kolloide viel stärker adsorbiert werden, sei es von der Haut oder von gewachsener Tonerde, als kristalloid gelöste Stoffe. Maßgebend für das Eindringen der Gerbstoffe in die Haut ist aber neben dem Adsorptions- vor allen Dingen der Diffusionsprozeß. Der Aufnahme vegetabilischer Gerbstoffe durch die Haut folgt ein Polymerisations-, Anhydrisierungs- bzw. Oxydationsprozeß, wodurch der Gerbevorgang ein irreversibler wird. Als mineralische Gerbmittel dienen Salze, welche in Lsg. hydrolytisch gespalten sind. Dabei wird von der Blöße zunächst ein säurereicheres Salz, später ein säurearmes aufgenommen, durch Umwandlung des aufgenommenen Anteils in ein Gel wird die Gerbung irreversibel. Beim Zweibadverfahren der Chromgerbung wird außer basischem Chromisalz auch Schwefel adsorbiert. Aluminiumsalze sind leichter ohne weitgehende Hydrolyse diffundierbar, es kann durch Wasser viel Salz wieder ausgezogen werden und erst mit der Zeit nimmt der irreversibel festgehaltene Anteil zu. Ferrisalze sind wieder zu weitgehend hydrolytisch gespalten, sie eignen sich höchstens unter Zusatz von Schutzkolloiden (Blut, Seife) zur Gerbung. Bei der Fettgerbung folgt der Aufnahme des Fetts durch die Haut eine Oxydation zu unlsl. Oxydationsprodukten. Die Formaldehydgerbung endlich unterscheidet sich wesentlich von den übrigen Gerbeverfahren und scheint auf einer chem. Einwirkung des Formaldehyds auf die Leimstoffe der Haut zu beruhen.

Beim Studium der Aufnahme versch. Stoffe, von Phenolen, Mineral- und org. Säuren, von Schwermetallsalzen, Harnstoff, Kohlehydraten, einem Albumin und einigen Kolloiden durch schwach chromiertes Hautpulver konnten Herzog und Adler[1] feststellen, daß ein von beiden Seiten sich einstellendes Gleichgewicht erreicht wird, welches aber nicht immer durch die bekannte Adsorptionsisotherme $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$ dargestellt wird. Dabei muß aber den Vff. zum Vorwurf gemacht werden, daß sie stets nur drei Punkte der Kurve $\log \frac{x}{m} = \log \beta + \frac{1}{p} \cdot \log c$ bestimmten und prüften, ob diese auf einer Geraden liegen, ein Verfahren, welches sicher nicht genügt, die ob-

1) Z. Koll. 2. Suppl.-Heft II, S. III—XI.

Digitized by Google

waltenden Verhältnisse genau zu erkennen. In einigen Fällen hatte denn auch die Adsorptionsformel Gültigkeit, in anderen nicht. Viele Salze beeinflussen in mittlerer Konz. die Adsorption nicht, Säuren und Alkalien dagegen wohl, offenbar weil diese eine Quellung der Haut bewirken. Der Haut entgegengesetzt, d. h. neg. geladene Hydrosole und Farbstoffe werden stark adsorbiert, gleichgeladene dagegen (untersucht wurde nur Glykogen) nicht.

Über eine Gerbemethode mit Naphtolen und Formaldehyd hat sich eine lebhafte Debatte entsponnen. Stiasny[1] hatte behauptet, daß dieses Weinschenk patentierte Verfahren nur auf der gerbenden Wirkung des Formaldehyds beruhe. Dagegen verwahrt sich Weinschenk[2] und zwar führt er zuerst den Versuch für seine Ansicht an, daß β-Naphtol mit diazotiertem p-Nitranilin einen unlsl. Azofarbstoff gibt, während in Gelatine wohl eine Färbung, aber keine Niederschlagsbildung eintritt. Durch Kochsalz wird auch kein Farbstoff ausgeschieden, höchstens gelatiniert bei Abkühlung die ganze Masse, die aber durch Erwärmen wieder „aufgetaut" werden kann. Der Versuch ist aber deshalb nicht maßgebend, weil die Gelatine als Schutzkolloid die Ausfällung des Azofarbstoffes verhindern kann, eine Azofarbstoff„gelatine" braucht also aus der „β-Naphtolgelatine" noch lange nicht zu entstehen. Ein Formaldehydzusatz fällt aus der mit NaCl versetzten Naphtolgelatine Flocken aus. Ebenso fällen bei Naphtolzusatz aus einer NaCl-haltigen Formaldehydgelatine nach und nach Flocken und Klumpen aus, während eine Formaldehydgelatinelsg. lange Zeit haltbar ist. Dagegen führt Stiasny[3] seine früheren Versuche nochmals an: Blöße wird von β-Naphtol allein nicht gegerbt; β-Naphtol gibt mit Formaldehyd, auch beim Kochen, weder eine leimfällende noch überhaupt eine Verbindung; endlich zeigt eine mit Formaldehyd gegerbte Blöße bei nachträglicher Behandlung mit β-Naphtol keine Veränderung. Ricevuto[4] erklärt die von Weinschenk angegebene Fällung der Formaldehydgelatine durch Naphtol als eine Ausfällung von Naphtol, welches Gelatine festhält, oder als Aussalzung der Gelatine.

Endlich bestätigt Nierenstein[5], daß Formaldehyd mit Naphtol keine Kondensation gibt.

---

1) Gerber **1907**. 185.
2) Chemikerz. **32**. 266.
3) Ib. **32**. 383.
4) Ib. **32**. 383.
5) Ib. **32**. 430.

Digitized by Google

Weinschenk[1] seinerseits führt die Versuche Päßlers an, die dieser auf seine Bitte angestellt hat. Päßler hat denn in der Tat gefunden, daß durch Behandlung von Gelatinelsgg. mit Naphtol und Formaldehyd Fällungen entstehen und daß Blöße durch beide Stoffe in ein brauchbares Leder umgewandelt wird, während Formaldehyd allein ein hartes und starres, also technisch unbrauchbares Produkt liefert.

Auch über einige neue Gerbemethoden, die zum Teil patentiert sind, ist zu berichten. Die erste derselben stammt von Louis Meunier und Alphonse Seyewetz.[2] Wenn Hydrochinon bei Ggw. des Sauerstoffs der Luft oder Chinhydron oder Chinon auf tierische Haut einwirkt, so entsteht ein ausgezeichnetes Leder, welches alle bekannten Ledersorten an Güte übertrifft, Hydrochinon läßt dagegen bei Abwesenheit von Sauerstoff die Haut unverändert.

Die Rk. ist am schnellsten in alkalischer Lsg., sehr langsam oder wird sogar verhindert in saurer Lsg. Auch Borax verhindert sie.

Die Vff. glauben, daß Chinon auf die Amidogruppen der Hautsubstanz ähnlich einwirkt wie auf aromatische Amine, nämlich unter Bildung von Chinonaniliden oder -dianiliden. Alle Phenole, die durch Oxydation Chinone geben, wirken ähnlich wie Hydrochinon. Das entstandene Leder wird durch die verschiedensten Farbstoffe gleich leicht gefärbt.

Payne, Stayneß, Smith und Sturges[3] benutzen Humusstoffe zum Gerben. Diese Stoffe werden Torf oder einem anderen humushaltigen Material durch Alkali entzogen. Die nach gewöhnlichem Verfahren vorbereitete Haut wird dann in die durch Essigsäure neutralisierte (rotes Lackmuspapier soll seine Farbe in der Lsg. nicht ändern) Lsg. gelegt und schließlich mit Essig- oder Oxalsäure nachbehandelt. Auch kann durch überschüssige Säure aus der alkalischen Lsg. der Gerbstoff vollkommen gefällt werden. Die Fällung ist in Natriumacetat fast vollkommen lsl.

Die bekannte Chrom- und Weißgerbung wird von der Firma Boehringer & Söhne[4] dahin verbessert, daß zunächst die auf übliche Weise vorbereitete Haut mit basischem Chromsalz oder überhaupt schwachbasischem Salze der Oxyde Me_2O_3 vorbehandelt und dann mit einer Lsg. von Zinkoxydnatron, Tonerdenatron usw. nachbehandelt wird. Es wird auf diese Weise ein besseres Leder erzielt und eine

1) Chemikerz. **32**. 509.
2) C. r. **146**. 987 bis 989.
3) D. R.-Pat. Nr. 200539.
4) D. R.-Pat. Nr. 199569.

Digitized by Google

viel weitergehende Entsäuerung des Leders erreicht als durch Nachbehandlung mit Kreide usf. Die Gerbung scheint ein ähnlicher Vorgang zu sein wie die Beizung von Fasern mit sogenannten Doppel- und Triplemordents. Demgemäß läßt sich solches Leder auch ausgezeichnet, besonders mit Beizenfarbstoffen, färben.

Farbe, Teilchengröße, Lichtabsorption von Hydrosolen.

Reines, optisch leeres Wasser besitzt in 6 m dicker Schicht eine blaue Farbe. Die grüne Farbe mancher Seen wurde von Bourcart nur auf die Ggw. org. Substanzen im Wasser zurückgeführt. W. Spring[1] weist nun neuerdings nach, daß auch Kolloide, wie das Kieselsäure- und das Tonerdesol, ebenso wie braun gefärbte org. Substanzen dem Wasser eine grüne Farbe erteilen können. Werden diese Hydrosole optisch leerem Wasser in größerer Menge zugesetzt, so überwiegt deren Eigenschaft, in der Durchsicht dem Wasser eine gelbrote Farbe zu erteilen, vermindert man nun ihre Menge immer mehr, so durchläuft das Wasser die Farben: gelblich, gelbgrün, grün, grünbläulich, bis schließlich die rein blaue Farbe des Wassers allein übrig bleibt. Die angewendeten Hydrosole waren frei von unter gewöhnlichen Bedingungen sichtbaren Partikeln. Bringt man höchst fein durch Zerreiben zerteilte geglühte Kieselsäure ins Wasser, so erscheint dasselbe bei einigermaßen erheblicher Menge der suspendierten Substanz vollkommen schwarz. Je mehr sich aber die letztere absetzt, um so mehr Licht wird durchgelassen, aber nur mit blauer Farbe. Ein Zusatz von Mastixlsg. zum Wasser gab demselben in 6 m langer Schicht eine dunkle, braune Farbe. Durch systematische Verd. trat hier ebenfalls nie eine grüne Farbe auf, vielmehr konnten nur blaugrünliche und grünbläuliche Nuancen wahrgenommen werden. Das zeigt deutlich, daß eine bloße geringe Trübung des Wassers nicht hinreicht, ihm die reingrüne Farbe, wie sie manche Seen zeigen, zu erteilen.

O. Scarpa[2] hat untersucht, ob die Regel von Beer, welche besagt, daß bei Beleuchtung mit monochromatischem Lichte gleicher Intensität dann die austretenden Lichtstrahlen gleiche Intensität besitzen, wenn die Weglängen der Strahlen in der Fl. umgekehrt proportional den entsprechenden Konzz. sind, auch für kolloide Lsgg. Gültigkeit hat. Er fand, daß hier bedeutende Abweichungen von dieser Regel zu finden sind, so daß sie offenbar für kolloide Lsgg.

1) Arch. scienc. phys. natur. [4] **25**. 217 bis 227.
2) Z. Koll. **2**. Suppl.-Heft II, S. L—LII.

Digitized by Google

nicht gilt. Der Grund dafür ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß die Absorption des Lichtes in trüben Fll. eine Funktion der Größe und der Zahl der Teilchen ist. Quincke betrachtet ein Hydrosol als eine Emulsion einer Lsg. *A*, arm an Wasser und kolloidreich, in einer Lsg. *B*, reich an Wasser und kolloidarm. Ändert man die Konz., so ändert sich die Lichtabsorption in einem Verhältnis, welches von den spez. Absorptionskoeff. von *A* und *B* und von dem Gesetze, nach welchem sich die relativen Mengen von *A* und *B* ändern, abhängig ist.

Durch ultramikroskopische Beobachtungen konnte Reißig[1] in den Hydrosolen des Te, Se, Ag und des roten und blauen Au, welche nach dem Paalschen Verfahren dargestellt waren, nach der Methode von Siedentopf und Zsigmondy die linearen Dimensionen der Teilchen bestimmen unter der Voraussetzung, daß dieselben Würfelform besitzen und ganz mit kolloider Substanz ausgefüllt sind. Die Methode beruht auf Auszählung der Teilchen in der Einheit des Vol. der Fl., wonach sich l, die Kantenlänge eines Würfels, ergibt nach $l = \sqrt[3]{\frac{A}{s} \cdot n}$, wo A das Gewicht des Kolloids in der Vol-einheit, s das spez. Gewicht des Metalles und n die Teilchenzahl in diesem Vol. bedeutet. Gewöhnlich sind aber nicht alle Teilchen sichtbar, sondern sie werden es erst bei fortschreitender Verd. des Hydrosols. Ferner wächst die Zahl der sichtbaren Teilchen proportional der Intensität der Lichtquelle. Auch sind in demselben Hydrosol Teilchen von ganz versch. Größe enthalten. Nach der erwähnten Methode erhält man einen oberen Grenzwert. Ein Mittelwert wird erhalten, wenn man die Teilchengröße aus dem Auflsg-vermögen des Mikroskopes bestimmt. Nur beim blauen Au stimmen die Resultate beider Bestimmungen überein, weil hier keine amikroskopischen Teilchen vorhanden sind. Ferner hat Vf. die Änderung der Teilchenzahl bei Zusatz von Salzsäure zum Hydrosol des Goldes bestimmt. Dabei zeigte sich, daß sowohl bei Zusatz von sehr wenig als von viel HCl zum roten Gold sofort eine große Teilchenvermehrung eintritt (infolge des Zusammentritts der amikroskopischen Teilchen zu submikroskopischen), dann aber nach dem Gesetze der Rkgschw. eine langsame Teilchenzahlabnahme stattfindet. Beim blauen Golde tritt von vornherein Abnahme der Teilchenzahl ein. Bei einer zwischen diesen Werten liegenden HCl-Menge ist die Veränderung der Teilchenzahl am langsamsten, es besteht also hier ein Maximum

1) Ann. Phys. [4] **27**. 186 bis 212.

Digitized by Google

der Stabilität, während man bei weniger oder mehr HCl zu zwei Punkten des Minimums der Stabilität gelangt. Das Stabilitätsmaximum entspricht, wie elektrische Wanderungsversuche zeigten, dem isoelektrischen Punkte, während bei Zusatz von wenig HCl das Hydrosol neg. Ladungssinn zeigt. Dieselbe Menge HCl in n- und $^1/_{10}$ n-Lsg. hat nicht dieselbe Wirkung. Desgleichen ist ein verd. Hydrosol beständiger als ein konz.

Teilchengrößen suchte auch H. Bechhold[1], allerdings nicht mit optischen Hilfsmitteln, sondern durch seine Ultrafiltrationsmethode zu bestimmen, nachdem er zunächst die mittlere Porenweite derselben auf dem Wege des Durchpressens von Luft in Wasser und mit Hilfe der Filtrationsgschw. von Wasser bei bestimmtem Drucke ermittelt hatte. Die Methode des Durchpressens von Luft gibt aber nur einen Anhalt über die Größe der weiteren Poren und damit zugleich über die Gleichmäßigkeit des Filters. Mit Hilfe der Wasserdurchlässigkeit erhält man einen Mittelwert der Porenweite. Es ergibt sich daraus, daß die Ermittlung der absoluten Teilchengröße auf diesem Wege nicht zu erreichen ist. Wohl aber lassen sich mit derselben Filterart relative Teilchengrößen bestimmen. So konnte der Vf. feststellen, daß die kleinsten Hämoglobinteilchen ca. $^1/_6$ des Durchmessers von Kollargolteilchen haben. Lackmus in alkalischer Lsg. und Seifenlsgg. besitzen Teilchen, deren Durchmesser kleiner als die Hälfte des Durchmessers von Hämoglobinteilchen ist.

Goldhydrosole, die auf versch. Wegen gewonnen worden waren, wurden von Walter Steubing[2] auf die Weise untersucht, daß dieser Forscher nach einer von ihm ausgearbeiten Methode das seitlich abgebeugte Licht quantitativ bestimmte. Die Hauptmenge des Lichtes wird im Metall vernichtet. Bei roten Fll. zeigt sich ein deutliches Maximum der Absorption bei 525 bis 530 $\mu\mu$. In blauen Lsgg. ist das Maximum schwankend im gelb-orange-rot, ein Minimum tritt bei 490 $\mu\mu$ auf. Das ausgestrahlte Licht ist teilweise linear polarisiert, das Maximum der Polarisation ist bei 90°. Die roten und blauen Hydrosole besitzen versch. Arten von Teilchen, die Beugungsbilder im Ultramikroskop erscheinen bei den ersteren rund, bei den letzteren eigentümlich verzerrt. Daher kommt es, daß sowohl rote als blaue Hydrosole Teilchen der verschiedensten Größe enthalten können. Die violetten Hydrosole entstehen durch Mischung von roten und blauen. Die blauen Fll., die durch Zusammenlagerung der

1) Z. physik. Chem. **64**. 328 bis 342.
2) Ann. Phys. [4] **26**. 329 bis 365.

Digitized by Google

Teilchen entstehen, sind versch. von den blauen Hydrosolen, das zeigt schon das bloße Auge: die ersteren strahlen stark rotbraun, die anderen mehr graugrün.

Gefrieren und Ausfrieren von Hydrosolen.

Die Unterss. Shutts[1] zeigen, daß das Eis eines Flusses, dessen Wasser torfhaltig ist, bedeutend ärmer sowohl an org. Stoffen als gelösten Salzen ist, ein Befund, der auch künstlich durch Gefrierenlassen eines Teiles des zur Unters. genommenen Wassers bestätigt werden konnte. Dabei zeigte sich, daß das Eis um so reiner ist, je tiefer das Wasser war, aus dem es sich abschied, je langsamer die Eisbildung vonstatten geht, und je dicker die Eiskruste ist. Ferner sind die unteren Eisschichten reiner als die oberen.

Die meisten anorg. Hydrosole, z. B. des As_2S_3, Sb_2S_3, Pt, gehen beim Ausfrieren (Temp. bis — 70°) und Wiederauftauen ins Gel über.[2] Ein käufliches Liquor ferri dialysati zeigte nach dieser Behandlung zwar ein verstärktes Tyndallphänomen, war aber nicht koaguliert. Ebenso verhielt sich eine Lsg. von essigsaurer Tonerde, und eine Natronwasserglaslsg. blieb vollkommen unverändert. Schutzkolloide verhindern das Ausfallen von anorg. Hydrosolen (z. B. Ag) durch Ausfrieren.

Farbstofflsgg. werden durch diese Behandlung nicht ausgefällt, nur wenige werden ein klein wenig aufgehellt (Temp. der fl. Luft).

Org. Kolloide zeigen ein sehr versch. Verhalten. Viele lassen sich ausfrieren und gehen nach dem Auftauen schneller oder langsamer in den ursprünglichen Zustand zurück. Andere geben Gallerten, die sich in längerer Zeit selbst nicht wieder in Sole umwandeln. Eiweiß wird stark verändert, und zwar um so mehr, je tiefere Temp. angewendet wurde. Immer scheint sich zunächst reines Eis auszuscheiden, welches die Kolloidteile zusammendrängt.

Zu dieser Abhandlung macht A. Lottermoser[3] einige Bemerkungen. Das Ausflocken von Hydrosolen durch Ausfrieren und Wiederauftauen ist abhängig vom Elektrolytgehalt derselben, ist dieser sehr groß, so tritt meist keine Fällung ein, dann ist die spez. Leitf. vor und nach der Behandlung die gleiche. Entsteht aber durch die Behandlung ein Gel, so nimmt die Leitf. bei größerem Elektrolytgehalte nach der Fällung zunächst ab, bei der Reinigung durch Dialyse wird diese Abnahme kleiner, geht durch Null und schließlich

1) Chem. N. **97**. 270 bis 171.
2) O. Bobertag, K. Feist und H. W. Fischer, Ber. **41**. 3675 bis 3679.
3) Ber. **41**. 3976 bis 3979.

Digitized by Google

ist eine Zunahme der Leitf. zu erkennen. Beim Grahamschen Eisenoxydsol (erhalten durch Auflg. von Eisenoxydgel in Eisenchloridlsg.) ist diese Zunahme von vornherein zu konstatieren. Wesentlich ist nach des Vf. Ansicht das vollkommene Ausfrieren der Lsg., nicht die Größe der Temp-erniedrigung. Der Mechanismus der Fällung bei wabenförmigen Hydrosolen (z. B. Kieselsäure) scheint der zu sein, daß die Waben durch die Vol-zunahme des Inhaltes derselben beim Übergange aus dem flüssigen in den festen Zustand auseinandergesprengt werden, so daß die die Hüllen bildenden Kolloidteile zwischen die Eiskristalle eingepreßt werden. Vielleicht läßt sich dieses Verhalten analytisch verwerten.

Endlich ergreifen noch A. Gutbier und F. Flury[1] in dieser Angelegenheit das Wort. Die Vff. haben nämlich schon früher gefunden, daß das Schwefeltellur aus seinem Hydrosole beim Ausfrieren neben Eiskristallen rötlichbraune Flocken ausscheidet, die sich beim Auftauen wieder vollkommen in das ursprüngliche Hydrosol zurückverwandeln. Am Hydrosol des Selens wurde erkannt, daß Flockung durch das Ausfrieren um so vollständiger eintritt, je weitgehender die Reinigung des Hydrosoles durch Dialyse fortgeschritten ist. Die Vff. halten die Ansicht Lottermosers, daß es für die Flockung nur auf vollständiges Ausfrieren, nicht auf die Tiefe der Temp. ankommt, noch nicht für erwiesen. Zum Schlusse weisen die Vff. darauf hin, daß ihnen eine analytische Verwertung des Ausfrierens zur Vergröberung des Kornes eines Niederschlages bereits gelungen sei.

Kristallisationshinderung und Verflüssigung durch organische Kolloide.

Wenn man der Gelatine Gelatose zusetzt, so wird die Kristallisation von $K_2Cr_2O_7$ in dieser Masse vollkommen verhindert.[2] Gelatose wirkt also besonders günstig auf die Hydrosolbildung. Eine durch mehrtägiges Kochen ihres Erstarrungsvermögens beraubte 20 proz. Gelatinelsg. gefror selbst bei tagelanger Abkühlung auf -10^0 nicht. Wenn in dieser Masse Kristalle, z. B. von $Sr(NO_3)_2$ entstehen, so reißen diese die Gelatose an sich.

Ton wird nicht durch Alkali allein verflüssigt, vielmehr scheint ein Gehalt desselben an Humussubstanzen für die Alkaliverflüssigung Bedingung zu sein. Keppeler und Spangenberg[3] haben nämlich

1) Ber. **41**. 4259 bis 4260.
2) Liesegang, Z. Koll. **2**. 307.
3) D. R.-Pat. Nr. 201987.

Digitized by Google

gefunden, daß Tone und Kaoline, die für sich durch Alkali nicht oder nur wenig verflüssigt werden, mit wenig Wasser dann gießbare Massen geben, wenn ihnen außer Alkalien humusartige Substanzen, wie Kasseler Braun, Torf, Braunkole u. dgl., zugesetzt werden.

Darstellung kolloider Elemente und ihre technische Anwendung.

Die Prinzipien der Darstellung kolloider Elemente sind in einem Vortrage von A. Lottermoser[1] übersichtlich zusammengestellt worden. Der Vf. unterscheidet primäre und sekundäre Darstellungsmethoden der Elementarhydrosole. Die erste Art beruht darauf, daß nach dem Ostwaldschen Gesetze der Rk-Stufen bei der Isolierung der Elemente aus ihren Verbb. dieselben zunächst im unbeständigsten Zustande entstehen, dieser aber erhalten werden kann, wenn nur dafür gesorgt wird, daß derselbe nicht beständigeren Zuständen Platz macht. Dies kann aber geschehen, wenn sämtliche anwesenden Elektrolyte unter ihrem Fällungsschwellenwerte bleiben. Dabei kann die Konz. mehrwertiger, dem Elementarsole entgegengesetzt geladener Ionen oft durch Anwendung komplexer Ionen klein gehalten werden. In besonderen Fällen (z. B. beim Silber) kann auch in hoher Konz. schwach wirkender Elektrolyte gearbeitet werden, dann entsteht ein Niederschlag, der aber reversibel ist, d. h. mit reinem Wasser das flüssige Hydrosol gibt. In ausgedehntem Maße kann man die Rk. bei Ggw. von Schutzkolloiden durchführen. Theoretisch denkbar und in einigen Fällen auch praktisch durchgeführt ist auch eine primäre Darst. von Elementarsolen durch Elektrolyse. Die sekundären Methoden, die auf sukzessiver Zerkleinerung kompakter Elemente, meist der Metalle, beruhen, zerfallen in die elektrischen Zerstäubungsmethoden und die Methoden der chem. Anätzung. Zum Schluß wird auf die technische Anwendung der Elementarhydrosole hingewiesen.

Eine Fortsetzung seiner früheren quantitativen Untersuchungen über die elektrische Kolloidsynthese führte The Svedberg[2] zu der Prüfung, ob zwei Koppelungen, die er im Sekundärstromkreise bei seiner elektrischen Kolloiddarst. angewendet hat (er hatte einmal die Zuleitungsdrähte des Induktoriums zuerst an die Kapazität, das andere Mal zuerst an die Funkenstrecke angelegt), und welche elektrodynamische Verschiedenheiten bedingen können, versch.

1) Z. angew. Chem. **21**. 632 bis 639.
2) Z. Koll. **2**. Suppl.-Heft II, S. XXXIX—XLIV.

Digitized by Google

Einfluß auf die Entladungsform haben. Er hat gefunden, daß in beiden Fällen die gleichen Resultate erzielt werden, sowohl was Zerstäubung der Elektroden als Zers. des Dispersionsmittels betrifft. Ferner konnte er feststellen, daß die Gewichtsverluste beider Elektroden für versch. Unterbrecher (Wehnelt- und Quecksilberstrahlunterbrecher), versch. Koppelungen und versch. Werte der Konstt. des Entladungskreises untereinander innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind.

Durch E. Wedekind und Judd Lewis[1] ist die alte Berzeliussche Methode zur Gewinnung von Zirkonium für die Darst. kolloiden Zirkoniums erweitert worden. Es wird in einem besonders zu diesem Zwecke konstruierten App. Zirkonfluorkalium mit Kalium oder Natrium unter sorgfältiger Abhaltung des Luftsauerstoffs erhitzt und die Rk-masse mit Alkali und dann lauwarmem Wasser sorgfältigst gewaschen (zur vollkommenen Entfernung von Alkalimetall und unzersetztem K_2ZrFl_6). Dann wird das Rk-produkt mit verd. Säure digeriert zur möglichsten Entfernung von Oxyd und Hydroxyd. Beim nachfolgenden Waschen mit kaltem Wasser geht dann schließlich ein Teil kolloid in Lsg. Diese Operation kann oft wiederholt werden. Das gebildete Hydrosol läßt sich dialysieren, wandert im elektrischen Potentialgefälle nach der Kathode, ist demnach sehr empfindlich gegen OH' und relativ beständig gegen $H^{\cdot}$ (mit Ausnahme der Pikrinsäure und As_2O_3). Salze mit mehrwertigem Anion haben deshalb auch stärkere Fällungswirkung als solche mit einwertigem. Ferner scheint die Fällungswirkung abzunehmen mit steigendem Atomgewicht des Kations des fällenden Elektrolyten. Neg. geladene Hydrosole koagulieren zu einem gemischten Gel. Das im durchfallenden Lichte bei starker Verd. grauschwarze, im auffallenden schwarz opalisierende Hydrosol ist ultramikroskopisch (Unters. von Siedentopf) dem Platinhydrosol sehr ähnlich und besitzt zwei Sorten von Teilchen. Das kolloide Zirkonium ist sicher nicht reines Metall; denn schon das nach Berzelius gewonnene amorphe Produkt enthält auch bei sorgfältigster Arbeit viel Oxyd. Der Vf. zieht die Möglichkeit in Betracht, daß Zirkonmonoxyd vorliegen könnte. Dagegen spricht allerdings, daß durch reines Chlor ein entsprechender Anteil des Rk-produkts in $ZrCl_4$ umgewandelt wird, während ZrO in nichtflüchtiges $ZrOCl_2$ übergehen sollte. Sicher ist aber die pos. Ladung des Hydrosoles auf den Gehalt desselben an Oxyd zurückzuführen, welches vielleicht die Rolle eines Schutzkolloides spielt. Alle bekannten Metallhydrosole wandern bekanntlich nach der Anode.

---

1) Z. Koll. **2**. 289 bis 293.

Digitized by Google

Auch das flüssige Hydrosol des Palladiums nimmt bei gewöhnlicher Temp. Wasserstoffgas auf. Die Gesetze dieser Aufnahme wurden von Paal und Josef Gerum[1] studiert. Die Rk-gschw. wird stets durch eine hyperbolische Kurve dargestellt, aber die Rk-gschw. ist versch. groß bei versch. Versuchen, ohne daß die Ursache dieser Abweichungen festgestellt werden konnte. Das flüssige Hydrosol nimmt bedeutend mehr Wasserstoff als das feste Hydrosol oder gar gewöhnliches Palladiumschwarz auf, 1 Vol. Pd absorbiert zwischen 900 und 2500 Vol. H_2. Bei 140° wird der Wasserstoff wieder abgegeben, doch treten dabei kleine Verluste auf.

Die Darst. von Metallfadenglühlampen ist eine sehr ausgebreitete und viele Patente sind zum Zwecke derselben genommen worden. Eine übersichtliche Darst. von A. Lottermoser[2] bringt die wichtigsten Momente und beschäftigt sich dann eingehender mit der Herst. von Glühfäden aus kolloiden Metallen. Glühfäden für elektrische Lampen aus Metall werden einmal durch Ausziehen des Metalles erhalten (Tantal), dann aber durch Pressen von plastischen Pasten, die das Metall in fein verteiltem Zustande enthalten, durch Düsen und hohe Erhitzung der entstandenen Fäden. Die Pasten werden meist durch Beimischung org. Bindemittel zum Metallpulver gewonnen. Die Bindemittel sind ohne Ausnahme Kolloide. Hierdurch wird aber dem Metalle Kohlenstoff einverleibt, was Nachteile mit sich bringt, besonders da derselbe meist nicht gleichmäßig verteilt ist. Kužel benutzt kolloide Metalle, die er aus mechanisch höchst fein verteiltem gewöhnlichen Metall durch abwechselnde Behandlung mit sauren und alkalischen Fll. unter Zwischenschaltung ausgiebiger Waschungen mit destilliertem Wasser herstellt, zur Gewinnung von Fäden, da jene, wenn sie aus dem Hydrosole vorsichtig durch Elektrolyte gefällt werden, schon ohne andere Bindemittel plastische Massen geben. Offenbar ist die Bildung der Kolloide auf eine Anätzung, also Kornverkleinerung durch die angewendeten Chemikalien und auf die Zuführung gewisser solbildender Ionen durch dieselben zurückzuführen.

Zur Herst. von Gegenständen und Körpern aus Metallen mit hohem spez. Gewicht verfährt Dr. Kužel so, daß er die aus den Hydrosolen der betreffenden Metalle durch Elektrolyte gefällten Gele mit Ammoniak oder Aminbasen behandelt, peptisiert, und diese plastischen Massen unter steigendem Drucke, bis zu 150 Atm., preßt,

1) Ber. **41**. 805 bis 817.
2) Chemikerz. **32**. 311 bis 313.

Digitized by Google

wobei sie soviel Wasser verlieren sollen, daß sie schließlich nur noch 1 bis 2 % Feuchtigkeit enthalten, ohne Risse und Sprünge zu bekommen. Durch Glühen in reduzierender Atm. erhält man sodann einen kompakten Metallgegenstand.[1]

Johann Lux stellt Glühfäden aus Wolfram dadurch her, daß er fein gepulvertes Wolframmetall mit kolloider Wolframsäure, Metawolframsäure oder Ammoniummetawolframat (die letzteren beiden sind nach des Ref. Ansicht nichts weiter als kolloide Wolframsäure) zu einer plastischen Masse verarbeitet, diese zu Fäden preßt, die Fäden trocknet und im Vakuum oder einer reduzierenden Atm. durch den elektrischen Strom hoch erhitzt.[2]

Hans Kužel bringt Glühkörper für elektrische Lampen aus schwer schmelzbaren Metallen in äußerliche Berührung mit Arsen, Antimon, einem Gemenge beider, oder Verbb., die in der Hitze unter Bildung von As bzw. Sb zersetzt werden, und erhitzt dieselben auf Weißglut. Durch Aufnahme von As bzw. Sb wird der Leitungswid. und der Schmelzpunkt der Metalle erhöht, wodurch ein wichtiger Fortschritt in der Erzeugung von Glühkörpern erreicht wird.[3]

Durch Erhitzen von WO_3 mit KCN sollte man nach H. Schulze[4] kolloides Wolfram erhalten. Dćsi[5] hat aber nachgewiesen, daß je nach der Temp., bei der die Rk. durchgeführt wird, versch. Produkte entstehen. Bei schwacher Rotglut führt dieselbe ebenso wie auch eine Erhitzung von WO_3 mit NH_4Cl zu Oxynitriden nicht genau bestimmter Zus., die zum Teil beim Auswaschen in kolloide Lsg. gehen. Durch Anätzung nach der österreichischen Patentschrift Nr. 28662 des Dr. Hans Kužel lassen sie sich aber vollkommen in den kolloiden Zustand bringen. Die vorliegende Erfindung desselben Forschers stellt aus diesen kolloiden Oxynitriden plastische Massen her. Diese werden zu Fäden gepreßt, und die Fäden werden nach vorhergehender Trocknung im Vakuum oder im H_2- oder N_2-Strome durch Erhitzung zur Weißglut in regulinisches Wolframmetall übergeführt. Daher vermindern dieselben sehr stark ihr Vol., so daß es gelingt besonders feine Fäden, wie sie für Glühlampen, die bei 110 Volt 16 bis 10 Normalkerzen Leuchtkraft besitzen, benötigt werden.[6]

---

1) D. R.-Pat. Nr. 200466.
2) Ib. Nr. 200938.
3) Ib. Nr. 199961.
4) J. pr. Chem. **32**. 399 (1885).
5) J. Am. Chem. Soc. **19**. 239 (1897).
6) D. R.-Pat. Nr. 199962.

Digitized by Google

In einer weiteren Patentschrift benutzt Hans Kužel die starke Adsorptionsfähigkeit der Kolloide um kolloidem Wolfram oder anderen hochschmelzenden Metallen, z. B. Molybdän, Salze anderer Metalle oder Metalloide in ganz bestimmten Mengenverhältnissen einzuverleiben, die dann durch geeignete Behandlung, Erhitzung im Vakuum oder einer reduzierenden Atm., unter gleichzeitiger Verwandlung des Wolframs in regulinisches Metall gleichfalls in Metall übergehen und sich dabei mit dem Wolfram legieren. Es gelingt so Legierungen von ganz bestimmter Zus. zu gewinnen, die zu Fäden für Glühlampen, Wid-körpern usw. Verwendung finden sollen.[1]

Zwar geben kolloide Metalle für sich allein schon plastische Massen, Hans Kužel und Julius Pintsch A.-G. haben aber gefunden, daß durch Ggw. kolloider Oxyde, z. B. wenn dem kolloiden Wolfram braunes kolloides WO_2 beigemengt ist, die Plastizität noch bedeutend erhöht wird. Dabei kann man noch fein verteiltes nicht kolloides Metall der Masse beimengen, ohne ihre Plastizität wesentlich zu beeinträchtigen. Die plastischen Massen werden zu Glühfäden verarbeitet und finden auch Verwendung zur Herst. einer leitenden Verb. zwischen Stromzuführung und Glühfaden. Zu dem Zwecke werden die aus der Masse gepreßten Fäden oder Verb-stücke in einer reduzierenden Atm. zur Weißglut erhitzt, wodurch Bildung regulinischen Metalles mit hoher Leitf. erreicht wird.[2]

Über kolloiden Schwefel berichtet M. Raffo[3]. Bringt man eine sehr konz. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ vorsichtig unter Kühlung in konz. H_2SO_4, so entsteht ein weißlicher, später zitronengelber Niederschlag, der teils aus unlsl., teils aus kolloidlsl. Schwefel besteht. Gießt man die Mischung in Wasser und erwärmt einige Zeit auf 80°, so klärt sich die Fl. fast ganz und man kann den unlsl. Schwefel abfiltrieren. Beim Abkühlen der Lsg. scheidet sich der S wieder ab, er wird durch Zentrifugieren abgetrennt, wieder durch Erwärmen in Wasser gelöst, und man kann diese Operationen wiederholen, um den unlsl. S zu entfernen. Auch kann die Lsg. im Laufe der Operation mit Na_2CO_3 neutralisiert werden. Eine neutralisierte S-reiche kolloide Lsg. ist nicht sehr beständig, sie trübt sich bald. Nicht neutralisierte Lsgg. sind dagegen sehr beständig, namentlich in verd. Zustande. Auch durch Dialyse wird die Lsg. unbeständiger, sie enthält ja zuerst immer ziemlich bedeutende Mengen Na_2SO_4, mit deren Verschwinden

1) D. R.-Pat. Nr. 204496.
2) Ib. Nr. 205581.
3) Z. Koll. 2. 358 bis 360.

Digitized by Google

wird immer mehr S unlsl. abgeschieden. Na_2SO_4 wirkt also als Kolloidalisator. Die Lsg. des kolloiden S ist ganz klar, besitzt einen zusammenziehenden Geschmack und Geruch wie H_2S, sie scheidet beim Erhitzen zum Sieden weißlichen in CS_2 unlsl. S ab. NaCl und $NaNO_3$ fällen S, der beim Erwärmen auf 80° und starker Verd. mit Wasser sich löst. Die Fällungen mit KCl, KNO_2 und K_2SO_4 lösen sich nicht wieder. NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl und Na_2SO_4 geben keine Niederschläge in verd. kolloiden S-Lsgg. Stärkere Lsgg. geben mit $(NH_4)_2SO_4$ und NH_4NO_3 gesättigt keinen, mit NH_4Cl und Na_2SO_4 erst nach längerer Zeit Niederschlag. Wie der Vf. durch mannigfache Sonderversuche feststellen konnte, kommt die Bildung des kolloiden S neben unlsl. durch folgende Rkk. zustande:

$$H_2S_2O_3 = SO_2 + H_2O + S \text{ (unlsl.)}; \quad 2\,H_2S_2O_3 = 2\,H_2S + 2\,SO_3;$$
$$2\,H_2S + SO_2 = 2\,H_2O + 3\,S \text{ (kolloid)}.$$

Kolloider Schwefel in fester Form wird von der chem. Fabrik von Heyden dadurch gewonnen, daß eine Lsg. des Schwefels in Alkohol, Methylalkohol oder Aceton, ferner in Polysulfiden oder Chlorschwefel in Wasser, welches Eiweiß oder Eiweißabbauprodukte oder Gelatine enthält, eingerührt wird. So entsteht eine milchähnliche kolloide Schwefellsg. Durch Säure kann man dann den Schwefel samt dem Schutzkolloid fällen, das Produkt auswaschen und durch Alkali wieder in Lsg. bringen. Die kolloide Lsg. kann dann eingedunstet oder durch Alkohol gefällt werden. Es entsteht ein haltbares, wasserlsl. Präparat.[1]

Dieselbe Firma gewinnt kolloides Arsen durch Reduktion einer alkalischen Lsg. von arseniger Säure mit Pyrogallol, Brenzkatechin und ähnlichen Reduktionsmitteln bei Ggw. von Schutzkolloiden, wie Eiweißstoffen, deren Abbauprodukten, Gelatine usf. Die so entstandene kolloide Lsg. kann durch Dialyse gereinigt werden, oder man fällt mit Säure das Gel, wäscht dieses aus und führt es durch Alkali wieder in das Hydrosol über. Dieses kann eingedunstet werden. Es verbleibt ein schwarzer glänzender Rückstand, der in Wasser mit tief dunkelbrauner Farbe lsl. ist.[2]

Die Bildung kolloiden roten Phosphors durch Lichtwirkung beobachtete A. Lottermoser.[3] Eine Lsg. weißen Phosphors in Äther verändert sich im diffusen Lichte mit der Zeit und bildet dann eine im durchfallenden Lichte klar gelbrot, im auffallenden orangegelb

1) D. R.-Pat. Nr. 201371.
2) Ib. Nr. 202561.
3) J. pr. Chem. **78**. 367 bis 368.

Digitized by Google

opalisierende Fl. Bald setzt sich dann aber der Phosphor als gelbrote Kruste an der Gefäßwandung ab und es entsteht kein kolloider Phosphor mehr, da sich offenbar jede Spur entstehenden amorphen Phosphors an dem schon ausgeschiedenen absetzt. Nach dem Gesetze der Rk-stufen muß sich der rote Phosphor zunächst in höchst fein verteilter, also kolloider Form bilden.

Julius Donau, Über den Nachweis von Gold, Silber und den Platinmetallen durch die Phosphorsalzperle.[1] Wird Phosphorsalz in einer Platinöse nicht ganz entwässert, dann mit einer Fl., die $HAuCl_4$ enthält, befeuchtet, und endlich zur Perle erhitzt, so färbt sich diese purpurn, um dann bei längerem Erhitzen violett, blau und schließlich farblos zu werden. Dann sieht man deutlich ein Metallhäutchen in der Perle umherschwimmen. Die Farbänderung beruht also darauf, daß das Metall sich zunächst in ultramikroskopischen Teilchen ausscheidet, welche nach und nach sich zu immer größeren Aggregaten zusammenlagern. Der Vorgang ist ein irreversibler, während er im Goldrubinglas reversibel ist. H_2SO_4 und freie Halogene verhindern die Entstehung der Färbung. Eine Menge Pt, die größer als 5 % des Au ist, verdeckt die Purpurfärbung, sonst können noch 30 Milliontel mg Gold mit dieser Rk. nachgewiesen werden. Durch Ag wird die Perle nach nicht zu langem Erhitzen beim Erkalten gelb gefärbt. Pt erzeugt eine rehbraune Färbung, in größerer Menge auch eine Trübung. Die Färbung verschwindet erst bei viel längerem Erhitzen als beim Au. Daher kann Pt auch bei Anwesenheit von Au nachgewiesen werden. Die geringste nachweisbare Menge Pt beträgt 80 Milliontel mg. Pd und Ru erzeugen schwarze Perlen, die übrigen Platinmetalle geben dem Pt ähnliche Färbungen.

Arbeiten über kolloide Salze.

Kieselsäure ist eine höchst schwache Säure, daher sind schon deren Alkalisalze in Lsg. äußerst stark hydrolytisch gespalten und Eduard Jordis[2] ist es nur unter großen Schwierigkeiten gelungen, aus wäss. Lsg. kristallisierte Alkalisilikate zu gewinnen. Noch komplizierter werden die Verhältnisse, wenn man durch Umsetzung solcher Lsgg. mit Schwermetallsalzen Schwermetallsilikate darzustellen versucht[3]; denn hier muß die Hydrolyse, da Verbb. mit

1) Z. Koll. **2**. 273 bis 275.
2) Z. B. Z. anorg. Chem. **58**. 98 bis 101.
3) J. pr. Chem. [2] **77**. 226 bis 237.

Digitized by Google

schwachen Basen vorliegen, erst recht hohe Beträge annehmen; und die Produkte der Hydrolyse sind kolloide Stoffe, die durch Elektrolyt-, Zeit- und Temp-einwirkungen in ihrem Zustande und auch ihrer Zus. bedeutende Änderungen erfahren. Man darf sich deshalb auch nicht darauf beschränken, nur die über einem Bodenkörper, der bei einer solchen Umsetzung sich bildet, befindliche Lsg. zu analysieren, und etwa gar in dieser Lsg. nur ein Ion zu bestimmen, in der Annahme, daß stöchiometrische Verhältnisse vorhanden sind. Man muß vielmehr auch den Bodenkörper untersuchen und diesen und die Lsg. auf alle bei der Rk. beteiligten Bestandteile quantitativ prüfen. Bei der Umsetzung zwischen Natriumsilikat (Na_2SiO_3 durch Auflösen von Kieselsäure versch. Darst-art in der berechneten Menge NaOH bereitet) und $FeCl_3$ (auch dieses hat nie die der Formel entsprechende Zus.) in wechselnden Mengenverhältnissen z. B. enthält sowohl der amorphe Bodenkörper als die Lsg. immer Fe und Si und die Rk. der Lsg. ist in den meisten Fällen sauer und die Niederschläge haben ganz versch. Farbenton.[1] Oft bildet sich auch erst nachträglich in der zuerst nach der Mischung klaren Lsg. ein Niederschlag. Die Verhältnisse sind also hier im höchsten Grade kompliziert und die Darst. eines definierten Ferrisilikates gelingt nicht.

Wenn die Verhältnisse bei Umsetzung zwischen äqu. Mengen $FeSO_4$ und Na_2SiO_3 auch einfacher zu sein scheinen, da kein Fe mehr, sondern nur wenig Kieselsäure in der Lsg. verbleiben, so konnte doch auch hier kein bestimmtes Silikat isoliert werden. Äqu. Mengen $CuSO_4$ und Na_2SiO_3 bzw. $Na_2Si_2O_5$ geben ebenfalls amorphe blaue Niederschläge, aber die Lsg. enthält noch 3 % der angewendeten Kieselsäure, die sogar noch steigt, wenn man einen Überschuß an $CuSO_4$ nimmt. Ein Überschuß an Alkalisilikat wiederum gibt blaue, amorphe Niederschläge, die ihrerseits wieder mehr Kieselsäure und auch Alkali aus der Lsg. aufnehmen.

Bei Ggw. einer alkalischen Caseinlsg. hat Ernst Feilmann[2] durch Umsetzung von Natriumsulfat mit Chlorbarium kolloides Bariumsulfat erhalten. Die erhaltene milchartige Fl. kann durch Essigsäure gefällt werden. Der Niederschlag wird zur Reinigung ausgewaschen und mit etwas Alkali wieder in ein Hydrosol zurückverwandelt, welches im durchfallenden Lichte den bekannten gelbroten Schein zeigt. Diese Fl. gibt beim Eindampfen einen durchscheinenden, hornartigen, höchst beständigen Rückstand, der sich in Wasser,

1) Jordis und Hennis, J. pr. Chem. [2] **77**. 238 bis 261.
2) Chem. N. **98**. 310 bis 311.

Digitized by Google

namentlich bei Zusatz von etwas Alkali, leicht löst. Das flüssige Hydrosol setzt nur wenig Niederschlag ab. Die schützende Wirkung des Caseins schreibt der Vf. einer Umhüllung der $BaSO_4$-Teilchen durch dasselbe zu, da ja das Präparat durchaus die Eigenschaften des Caseins zeigt.

In reiner Glyzerinlsg. kann man $BaSO_4$ im kolloiden Zustande als vollkommen klare Fl. durch versch. Umsetzungen erhalten. Am günstigsten ist die Rk. zwischen H_2SO_4 und Bariumäthylat in äqu. Verhältnissen. Die Lsg., welche lange haltbar ist, kann mit dem zehnfachen Vol. H_2O verd. werden, dann scheidet sich erst nach 3 bis 4 Tagen ein Niederschlag aus. Elektrolyte, auch $Ba(OH)_2$, mit Ausnahmen von Bariumsalzen und $HgCl_2$, fällen. Die Fällungsgschw. wächst mit Zunahme der Wertigkeit des Anions.

Bariumsalze stabilisieren das Sol auch gegen Elektrolytwirkung. Hierbei tritt bei der Elekrolytwirkung noch deutlicher der Einfluß der Wertigkeit des Anions zutage.[1]

Endlich berichtet C. Neuberg[2] eingehend über die von ihm gefundene Darst. kolloider Erdalkalisalze, welche er neuerdings mit B. Rewald bearbeitet hat. Es ist bekannt, daß sich Bariumoxyd reichlich in Methylalkohol löst. Diese Lsg. gibt beim Einleiten von CO_2 keinen Niederschlag von $BaCO_3$, sondern es entsteht eine im durchfallenden Lichte klare, im auffallenden trübe erscheinende dickflüssige, kolloide Lsg., welche im Vakuum zu einer in Methylalkohol wieder lsl. Gallerte eingedunstet werden kann. Weitere Entziehung des Lsg-mittels läßt eine zelluloidartige, durchscheinende Masse entstehen, die nur teilweise wieder sich löst. Bei der Dialyse der durch CO_2 gebildeten Fl. gegen Methylalkohol oder Wasser geht kein $Ba^{\cdot\cdot}$ durch die Membran, sie zeigt eine minimale Leitf. ($\varkappa = 31{,}5 \cdot 10^{-6}$) und im Ultramikroskop sind leuchtende, in schneller Bewegung befindliche Pünktchen zu erkennen. H_2SO_4, H_3PO_4, Oxalsäure, H_2S fällen aus ihr gallertige Niederschläge der betreffenden slsl. Salze unter CO_2-Entw. SrO löst sich schwerer in Methylalkohol als BaO, aber auch in dieser Lsg. lassen sich die analogen gallertartigen Verbb. erzielen, wie in der von BaO. Nur CO_2 reagiert anders. Es entsteht zuerst Trübung, die wieder verschwindet, bei längerem Einleiten erfolgt aber Fällung, die sich nicht wieder löst. Eine Lsg. von $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ in Methylalkohol bleibt dagegen beim Einleiten von CO_2 klar. CaO löst sich nur wenig in Methylalkohol, aber beim Einleiten von CO_2 wird auch viel ungelöstes CaO in eine röt-

1) C. r. **146**. 1274 bis 1276.

2) Z. Koll. **2**. 321 bis 324 und 354 bis 357; Biochem. Z. **9**. 537 bis 550.

Digitized by Google

liche, im auffallenden Lichte opalisierende kolloide Lsg. übergeführt (22 g im l), die beim Abkühlen zu einer kleisterartigen Gallerte vollkommen erstarrt, bei gewöhnlicher Temp. aber die ursprüngliche Fl. regeneriert. Die Fl. läßt sich, ebenso wie die kolloide Lsg. des $BaCO_3$, mischen mit Toluol, Chloroform, Benzol und wasserfreiem Öl, wird aber gefällt von CS_2 und Aceton. H_2SO_4, H_3PO_4 und Oxalsäure geben die entsprechenden gelatinösen Verbb. unter träger Entw. von CO_2. Die physik.-chem. Eigenschaften der kolloiden Lsg. des $CaCO_3$ sind dieselben wie die von $BaCO_3$. Auch MgO löst sich etwas in Methylalkohol. Durch CO_2 wird diese Lsg. zunächst getrübt, klärt sich aber nach 24 Stunden zu einer typisch kolloiden Lsg., die sich ebenso wie die analogen Lsgg. von $BaCO_3$ und $CaCO_3$ verhält. Zum Schluß weisen die Vff. auf die Wichtigkeit der entdeckten kolloiden Ca- und Mg-Verbb. für die Vorgänge im pflanzlichen und tierischen Organismus (z. B. die Assimilation der CO_2 in den Pflanzen) hin.

Arbeiten über Oxydsole.

Arthur Müller[1] ist es gelungen, durch Behandlung einer wäss. Aufschlämmung frisch gefällter Oxydgele, z. B. Fe_2O_3, Al_2O_3, ThO_2, CoO u. a., mit einer Reihe von Salzlsgg., z. B. von Thoriumnitrat, Uranylnitrat, Eisenchlorid, Aluminiumchlorid usf., endlich verd. Salzsäure in Hydrosole umzuwandeln, welche sämtlich im elektrischen Potentialgefälle nach der Kathode wandern und dementsprechend von Salzen und Säuren mit einwertigen Anionen nicht, dagegen von Spuren solcher mit mehrwertigen Anionen sofort gelatiniert werden. Die Menge der zur Peptisierung nötigen Salzlsg. hängt nur ab von der Beschaffenheit des Oxydgels, je schneller dasselbe ausgewaschen wurde, um so weniger ist von der peptisierenden Lsg. nötig, Zeitwirkung und Erhitzung führen dazu, daß schließlich das Gel überhaupt nicht mehr peptisiert werden kann. Die normalen Ionenrkk. der zur Herst. verwendeten Salze sind in den Hydrosolen verschwunden, z. B. gibt ein durch $FeCl_3$ erhaltenes Hydrosol keine Blaufärbung mehr mit $K_4Fe(CN)_6$. Die Hydrosole trocknen zu reversiblen lackartigen Rückständen ein, welche quellen und vollkommen Leimlsg. gleichen. Der Vf. schließt aus seinen Versuchen, daß alle auf ähnlichem Wege erhaltenen amorphen, früher als basische Salze beschriebenen Stoffe keine Verbb. bestimmter Zus. sondern Kolloide sind, wenn nach den Arbeiten von H. W. Fischer auch intermediär basische Salze entstehen können.

1) Z. anorg. Chem. 57. 311 bis 322.

Digitized by Google

In gewissem Sinne an die Arbeiten van Bemmelens über die Oxydgele schließt sich eine Unters. von H. W. Foote[1], über die Natur niedergeschlagener Kolloide, an. Der Vf. ist von dem Gedanken ausgegangen, daß Gele wie die des Ferrioxydes, Aluminiumoxydes usf. ähnlich wie Wasser-Äther-Gemische aus zwei teilweise ineinander lsl. Phasen bestehen. Die eine Phase ist dann eine Lsg. des Oxydes in Wasser, die andere eine feste Lsg. von Wasser im Oxyd. Hier braucht man aber nur die Zus. der zweiten Phase in Berücksichtigung zu ziehen, da das Oxyd in Wasser praktisch unlsl. ist. Es muß dann, solange beide Phasen vorhanden sind, die Zus. der Lsg. Wasser im Oxyd konstant sein, wenn Temp. und Druck konstant sind, unabhängig von der Art der Bereitung und unabhängig von den Mengenverhältnissen der beiden Phasen. Die Zus. ändert sich mit Änderung der Temp. Endlich ist der Dampfdruck beider Phasen gleich. Solange also die wäss. Phase zugegen ist, ist der Dampfdruck des Oxydes gleich dem des Wassers. Von dem Momente an, da diese eben verschwindet, ändert sich der Dampfdruck des Oxydes. Der Vf. hat nun bei versch. Tempp. die Zus. der festen Phase bestimmt in dem Momente, wenn sie gerade neben flüssigem Wasser aufbewahrt wieder Wasser aufnimmt. Die Übereinstimmung der Werte für versch. Bereitungsarten desselben Oxydes ist nicht gerade glänzend, der Vf. hält sie aber doch für genügend, daß sie seine Ansicht rechtfertigt. Wenn das Oxyd einen Teil seines gelösten Wassers verliert, nimmt es niemals aus gesättigtem Wasserdampf die gleiche Menge Wasser wieder auf. Der Vf. glaubt darin ein Anzeichen dafür zu sehen, daß die feste Phase nicht eine Lsg. von Wasser im Oxyd, sondern in einem niederen Hydroxyd sei.

Die Habilitationsschrift H. W. Fischers[2] beschäftigt sich mit den Metallhydroxyden und ihrer Entstehung durch Hydrolyse der betreffenden Metallsalze und durch systematische Behandlung der letzteren mit Alkalien und Erdalkalien. Je nach der Konz., der Höhe der Erhitzung und des Gehaltes der Lsg. an HCl entstehen aus Lsgg. von $FeCl_3$ durch Hydrolyse braune, gelbe oder schwarzrote Niederschläge, die sämtlich kolloider Natur sind, und sich durch versch. Wassergehalt und versch. leichte Lsl. in HCl unterscheiden. Die Lsl. nimmt z. B. vom braunen zum schwarzroten Niederschlage ab, bedingt durch die zunehmende Dichte desselben. Andere Salzlsgg.

1) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1388 bis 1394.

2) Habilitationsschrift 1 bis 80. (Leider stand dem Referenten nur das Ref. im Chem. Centr. zur Verfügung.)

Digitized by Google

werden erst beim Erhitzen auf höhere Temp. hydrolytisch unter Absch. von Niederschlägen zersetzt. Natürliche Eisenmineralien: Xanthosiderit, Limonit, Hydrohämatit, einige Roteisenerze sind als kolloide wasserhaltige Eisenoxyde aufzufassen. Der Göthit dagegen ist die kristallinische Varietät. Endlich zeigte dem Vf. die Behandlung von $FeCl_3$-, $AlCl_3$-, $CrCl_3$-Lsgg. mit wachsenden Mengen von NaOH bzw. $Ba(OH)_2$ unter Verfolg der Rk. durch Leitf-messungen, daß die Kurven der Leitf-werte mit der Zusatzmenge der Base namentlich bei tiefer Temp. (0°) Knicke aufweisen, die auf die Bildung ganz bestimmt zusammengesetzter Oxychloride hinweisen.

Tschermak hatte aus Richtungsänderungen der Kurve, welche die Verdampfungsgschw. der Kieselsäure in Abhängigkeit von der Zus. darstellt, auf dort auftretende Hydrate bestimmter chem. Zus. geschlossen. Van Bemmelen[1] rekapituliert nochmals kurz seine früheren Arbeiten über den Wassergehalt der Kieselsäure, die ihn dazu geführt hatten, die Knickpunkte der Entwässerungs-, Wiederwässerungs- und Wiederentwässerungskurven nicht auf das Bestehen bestimmter Hydrate, sondern auf eine dort auftretende Strukturänderung der Gele zurückzuführen, besonders da ihre Lage eine ausgesprochene Abhängigkeit von der Vorgeschichte der Gele zeigt. Er weist auch drauf hin, daß man nur dann auf das Bestehen bestimmter Hydrate schließen darf, wenn bei bestimmter Temp. und bestimmtem Dampfdrucke eine Verdampfung mit konstanter Gschw. erfolgt, und Tschermak hat den Dampfdruck der Umgebung nicht bestimmt.

Auch eine Arbeit von Le Chatelier[2] beschäftigt sich mit der Frage, ob in der gefällten Kieselsäure Hydrate enthalten sind, oder ob SiO_2 in anhydrischer Form nur Wasser adsorbiert hat. Erhitzung in geschlossenem Rohre auf 320° läßt ihr Aussehen vollkommen unverändert, ferner kann man mit gefällter Kieselsäure harte Metalle, wie z. B. Bronze, polieren, alles Umstände, die auf die Ggw. anhydrischer Kieselsäure hindeuten. Alle Eigenschaften, das Festhalten von viel Wasser, das Durchgehen durchs Filter lassen sich durch eine ungeheuer feine Verteilung und vollkommene Unlsl. von SiO_2 in Wasser erklären.

Mit der hydrolytischen Spaltung des Eisenchlorids und deren Beeinflussung durch Elektrolyte, ferner mit dem Verhalten des durch Hydrolyse von $FeCl_3$ entstandenen Ferrioxydsoles beschäftigen sich

1) Z. anorg. Chem. **59**. 225 bis 247.
2) C. r. **147**. 660 bis 662.

Digitized by Google

wiederum einige Arbeiten Malfitanos und seines Schülers Michel. Zunächst wurde das Fortschreiten der Hydrolyse einer $FeCl_3$-Lsg. mit der Zeit bei Ggw. von Säuren mit versch. Anionen studiert.[1] Bei höherer Konz. überwiegt der Einfluß des Diss-grades den der Natur des Anions. Je höher der Diss-grad, um so stärker die Verhinderung der Hydrolyse. Mit abnehmender Säurekonz. tritt immer stärker der Einfluß des Anions hervor derart, daß mit steigender Valenz desselben das Fortschreiten der Hydrolyse verlangsamt wird. Die Vff. neigen der Ansicht zu, daß bei der Hydrolyse des $FeCl_3$ komplexe Ionen der Form $[Fe(FeO_3H_3)^n]^{+++}$ gebildet werden, deren Entstehung, z. B. durch H_3PO_4, durch Eintritt des Fe in andere Komplexe vermindert wird.

Eine weitere Arbeit[2] galt dem Einfluß von Salzen auf die Hydrolyse des Eisenchlorids. Je mehr KCl in einer $FeCl_3$-Lsg. zugegen ist, um so schneller tritt bei 40° eine Opaleszenz derselben ein, und um so größere Teilchen werden gebildet. Ist das Verhältnis (in Normalität) $FeCl_3 : KCl > 1$, so ist die Zunahme der Leitf. (gemessen bei 18°) durch Erhitzung auf 100°, welche durch die bei der Hydrolyse entstehende HCl bedingt ist, im allgemeinen größer und schneller als in reinen $FeCl_3$-Lsgg. Ist aber $FeCl_3 : KCl < 1$, so ist diese Zunahme viel geringer. Andere Salze, wie NaCl, NH_4Cl, $BaCl_2$, $MgCl_2$, wirken ebenso wie KCl. $HgCl_2$ beeinflußt die Hydrolyse gar nicht. Salze mit mehrwertigen Anionen wirken wie die entsprechenden Säuren, sie beeinträchtigen die Hydrolyse des $FeCl_3$, und zwar schon in um so geringerer Konz., je niedriger die Temp. ist.

Auch die Malfitanosche Kollodiumfiltration wandte Michel[3] zum Studium der auf hydrolytischem Wege aus $FeCl_3$ entstandenen Eisenoxydhydrosole an. Dabei erkannte er, daß das Filtrat eines ockergelben Eisenoxydhydrosoles, welches durch Kollodium durchgeht, dieselbe Zus. (Fe : Cl) besitzt, auch wenn das Hydrosol einen Niederschlag abgesetzt hat und wenn Hydrosol aus den oberen, niederschlagsfreien Schichten oder den Niederschlag enthaltenden Schichten entnommen wird. Die Zus. der Mizellen, die er aus der Differenz von der Zus. des Hydrosoles minus Zus. des Filtrates berechnet, schwankt natürlich bedeutend. Ein dunkelbraunes Hydrosol gibt bei der Kollodiumfiltration zunächst ein ganz hellgelbes Filtrat, dann färbt sich dasselbe aber hellrot und wird durch K_2SO_4 gefällt. Filtriert man diesen Anteil noch einmal durch ein anderes Kollodium-

1) C. r. **146**. 338 bis 341.
2) Ib. **147**. 803 bis 806. 3) Ib. **147**. 1052 bis 1054.

Digitized by Google

filter, so besitzt dieses Filtrat dieselbe Zus. wie die ersten Anteile des Filtrates der ersten Filtration.

Weiter hat dann Michel[1] auf demselben Wege den Einfluß versch. Umstände auf die Hydrolyse des $FeCl_3$ untersucht. Die Zus. der Mizellen nach dem Verhältnisse Fe : Cl wurde dabei durch Abzug des Gehaltes des Filtrates von der Kollodiumfiltration von dem Gehalte der Gesamtfl. ermittelt. Mit der Zeit schreitet die Bildung des Hydrosoles fort, aber das Verhältnis Fe : Cl schwankt unregelmäßig. Im allgemeinen ist das Kolloid um so reicher an Cl, je langsamer die Erhitzung bis zu einer bestimmten Temp. fortschreitet. Das Kolloid ist um so ärmer an Cl, je höher die erreichte Temp. und je verd. die $FeCl_3$-Lsg., von der ausgegangen wurde, ist. Je mehr HCl der $FeCl_3$-Lsg. zugemischt wird, um so geringer ist die entstandene Kolloidmenge, und um so ärmer an Cl ist das Kolloid.

Anwendung der Kolloidchemie auf photographische Probleme.

Durch Umsetzung von Erythrosin mit $AgNO_3$ bei Ggw. von Gelatine, Gummi usf. oder auch ohne diese Schutzkolloide in verd. Lsg. bei Vermeidung eines Überschusses an $AgNO_3$ entsteht eine kolloide Lsg. von Erythrosinsilber[2], welche stark blau nuanciert ist. Diese Lsg. reift mit der Zeit und schnell beim Kochen, d. h. die Teilchen wachsen. Die Reifung tritt auch bei Ggw. von AgCl und AgBr ein, erfordert dann längere Zeit, es entsteht aber ein rein blau gefärbtes Erythrosinsilber. Erythrosin eignet sich nicht als optischer Sensibilisator. Andere Eosinfarbstoffe, welche optisch sensibilisieren, bleiben unverändert lange Zeit im Solzustande bei Ggw. von kolloidem AgBr.

Photohaloide des Silbers lassen sich am schnellsten und einfachsten herstellen[3], wenn man das Hydrosol des Silbers mit den Gelen der Silberhaloide zusammenbringt und das überschüssige Ag mit HNO_3 herauslöst. Zu dem Zwecke braucht man aber das Silberhydrosol nicht erst fertig darzustellen, sondern man braucht nur eine Lsg., die $AgNO_3$ und die Silberhaloide als Gele enthält, mit einem Reduktionsmittel zu behandeln, welches schnell $AgNO_3$, aber gar nicht oder nur langsam die Silberhaloide reduziert. Als solche Reduktionsmittel kommen das von Carey Lea zur Darst. des Ag-Hydrosoles verwendete Ferronatrium- oder -ammoniumcitrat (resp. -tartrat),

1) C. r. **147**. 1288 bis 1290.
2) Lüppo-Cramer, Z. Koll. **2**. 325 bis 326.
3) Ib. **2**. 360 bis 361.

Digitized by Google

schwach alkalische Tannin- und Gallussäurelsgg., Formaldehyd und Soda, endlich Natriumhypophosphit in Betracht.

Wird durch ein Reduktionsmittel $AgNO_3$ zu schwarzem Silber reduziert, so ist dieses durch $HgCl_2$ sofort ausbleichbar und das ausgebleichte Silber (also $AgCl + HgCl$) erscheint, wenn ein org. Entwickler angewendet wurde, schwach gefärbt, da die Oxydationsprodukte stark adsorbiert werden.[1] Wird durch den Reduktionsprozeß weißes oder graues Silber gebildet, so wird dieses von $HgCl_2$ zuerst dunkler gefärbt und event. erst viel später in geringem Maße gebleicht. Silbersol verhält sich wie schwarzes Silber. Bei der Reduktion von AgBr treten keine starken Unterschiede des gebildeten Ag auf. Nur wenn man Substanzen, die AgBr zu lösen vermögen, zufügt, erhält man helle Ag-Niederschläge. In photographischen Schichten erhält man stets schwarzes Silber, weil die Bildträger als Schutzkolloide der Zusammenballung der Silberteilchen entgegenwirken. In Kollodium ist die Schutzwirkung klein, es entsteht helles Silber. Auch bei der sogenannten physik. Entw. nach dem Fixieren der Schicht entsteht helles Silber, welches durch $HgCl_2$ zunächst dunkel gefärbt und erst nach langer Einwirkung ausgebleicht wird.

Wie versch. sich Gelatine- und Kollodiumemulsion verhält, geht daraus hervor[2], daß bei chem. Entw. die Gelatine-, bei physik. aber die Kollodiumemulsion empfindlicher erscheint. Es haben sich wahrscheinlich bei der Belichtung in der Kollodiumemulsion mehr Silberkeime gebildet, trotzdem kommt aber in der Gelatineplatte offenbar mehr Silber zur Reduktion, weil die Struktur des Silbergels ganz vom Schutzkolloid abhängig ist.

Bei der Schnellphotographie soll das reduzierte Silber möglichst hell sein[3], damit es sich weiß von dem schwarzen Untergrunde der Ferrotypplatte abhebt. Am besten gelingt dies, wenn Kollodiumferrotypplatten unter Zusatz eines Lsg-mittels für AgBr, meist Thiosulfat, entw. werden. Der Vf. hatte gefunden, daß das weiße Silber ein viel geringeres Adsorptionsvermögen besitzt als das schwarze. Je länger belichtet wurde, desto heller erscheint das reduzierte Silber, weshalb eine reichlich belichtete Platte in den stärksten Lichtern auch namentlich auf der Glasseite pos. erscheint. Dieses wird von adsorbiertem Thiosulfat schneller vollkommen zu befreien sein als das schwarze Silber der Halblichter. Da Persulfat sehr empfindlich gegen Thiosulfat ist, wird also von diesem zuerst das reinere helle

1) Lüppo-Cramer, Z. Koll. **3**. 33 bis 36.
2) Ib. **3**. 135 bis 136. 3) Ib. **3**. 170 bis 174.

Digitized by Google

Silber der größten Lichter oxydiert, woraus sich die bekannte Abschwächungswirkung des Persulfats erklären läßt. Ferner werden die schwächer belichteten Bildstellen viel schneller ausgebleicht als die stärker belichteten. Daß die Diffusion hier nicht allein maßgebend ist, ergibt sich daraus, daß Lichthöfe, die sicherlich in der größten Nähe des Glases ihren Sitz haben, längst ausgebleicht sind, ehe das hellere Silber der größten Lichter angegriffen wird. Ein noch sicherer Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung von der Wirkung des Persulfates liegt aber in dem Versuche des Vf., daß mit KBr fixierte Platten durch Persulfat zuerst in den Schatten, d. h. den Stellen, die am wenigsten Silber enthalten, und dann nach und nach bis zu den höchsten Lichtern abgeschwächt werden, während Platten, die mit Rhodanat, Thiocarbamid, Thiosinamin und am stärksten solche, die mit Phenylthioharnstoff behandelt wurden, von den stärksten Lichtern aus zuerst abgeschwächt werden, weil eben das schwarze Silber diese Substanzen am stärksten adsorbiert. Die Thiocarbamide wirken auch am stärksten verzögernd in der Katatypie, offenbar weil sie vergiftend auf die Katalyse des H_2O_2 durch Platin wirken. Solarisierte Bildstellen verhalten sich gegen Persulfat und $HgCl_2$ so, als ob nur wenig Silber ausgeschieden wäre. Das steht mit der Ansicht des Vf. in Einklang, daß bei sehr langer Belichtung das abgespaltene Brom in irgendeiner Weise die erste Absch. des Silbers verzögert.

Untersuchungen über künstliche Peroxydasen.

Über diese Arbeiten[1], die sich hauptsächlich auf dem Boden der Rk-kinetik bewegen, ist zu berichten, daß das durch Umsetzung äqu. Mengen von $FeSO_4$ mit $K_4Fe(CN)_6$ entstandene Hydrosol des Ferroferrocyanids genau wie eine natürliche Peroxydase sich verhält, wenn keine der Rk-komponenten im Überschusse ist. $FeSO_4$ hemmt die Wirkung stark.

Auch die Arbeiten Gerbers[2] über Pflanzenlabfermente bewegen sich auf kinetischem Boden. Es zeigt sich wieder der große Unterschied des Verhaltens roher und gekochter Milch, der Einfluß versch. Agenzien, namentlich der Säuren und der Temp. Die hier untersuchten Fermente sind offenbar an die Seite der Diastase zu setzen.

Untersuchungen über Stärke.

Auch zur Erforschung des Zustandes von Stärkelsgg. ist die Kollodiumfiltration mit gutem Erfolge von Fouard angewendet worden.

1) C. r. **146**. 781 bis 783, 1217 bis 1220, 1415 bis 1417.
2) Ib. **146**. 1111 bis 1114; **147**. 601 bis 603, 708 bis 710, 1320 bis 1322.

Digitized by Google

Die durch Kollodiumfiltration erhaltene wahre Stärkelsg.[1] gibt eine so geringe Gefrierpunktserniedrigung, daß als unterste Grenze das Mol-gewichts 15000 anzusetzen ist. Im Ultramikroskop erscheint diese Lsg. optisch leer, während in der gewöhnlichen unfiltrierten Stärkelsg. eine Unmenge in Brownscher Bewegung befindlicher Teilchen zu erkennen sind. Ferner besitzt das Filtrat eine Viskosität, die nur um ganz wenig die des Wassers übersteigt. Die Anlegung einer Potentialdifferenz von 22 Volt pro cm gibt keine bemerkbare Anhäufung von Substanz an einer Elektrode. Filtration einer 5 proz. gewöhnlichen Stärkelsg. durch Kollodium versch. Dichte gibt Filtrate mit versch. Stärkegehalt. Das optische Drehungsvermögen dieser Lsgg. steigt mit zunehmendem Stärkegehalt. Durch Eindunsten einer filtrierten Lsg. auf kleines Vol., Verdünnen mit reinem Wasser und abermalige Filtration sinkt der Stärkegehalt beträchtlich. Beim Stehen tritt in den Stärkelsgg. nach und nach erst Opaleszenz, dann Koagulation ein, die durch Säuren und Kälte beschleunigt, durch Basen und Erwärmung verlangsamt wird. Damit geht eine Zunahme der spez. Leitf. bis zu einem konstanten Werte Hand in Hand, die durch Entstehung einer Säure bedingt ist. Diese bewirkt auch offenbar die Koagulation. Der dabei entstehende pulverförmige Niederschlag besteht aus kleinen sphärischen, stark doppelbrechenden Teilchen. Fouard glaubt, daß in Stärkelsgg. ein heterogenes Gleichgewicht zwischen kolloider und wirklich gelöster Stärke besteht.

Die von Maquenne[2] gegen diese Ausführungen erhobene Einwendungen, daß in der Stärke eine feste Lsg. von Amylose in Amylopektin vorläge und daß die Ausscheidung fester Substanz einer Pseudokristallisation oder Polymerisation der gelösten Substanz zuzuschreiben sei, entbehren jeder experimentellen Begründung. Zudem dürfte der Ausdruck Pseudokristallisation doch nur ein anderer Name für Koagulation sein.

Weiter hat dann Fouard[3] zu erforschen versucht, ob in der gewöhnlichen Stärkelsg. die Stärke dasselbe chem. Individuum ist, wie in dem durch Kollodiumfiltration aus dieser kolloiden Lsg. abfiltrierte wahre Stärkelsg. Zu dem Zwecke hat er eine fraktionierte Kollodiumfiltration durchgeführt, indem er den von einer Filtration verbliebenen kolloiden Filterinhalt stets wieder auf die ursprüngliche Konz. verd. und abermals filtrierte. Es zeigte sich, daß das Filtrat

1) C. r. **146**. 317 bis 318 und 978 bis 981.
2) Ib. **146**. 317 bis 318.
3) Ib. **147**. 813 bis 816.

Digitized by Google

stets dasselbe spez. Drehungsvermögen behielt und niemals ein unlsl. Rest verblieb. Er schließt daraus, daß die Stärke eine einheitliche chem. Substanz ist und nur physik. Verschiedenheiten kolloide und wahre Lsg. derselben bedingen. Kolloide Stärkelsg. gelatiniert von selbst, aber die Gelatinierung des Filterinhaltes braucht um so längere Zeit, je öfter mit Wasser nachgefällt wurde. Das ist so zu erklären, daß der die Gelatinierung bedingende Säuregehalt immer mehr dem Filterinhalt entzogen wird und ins Filtrat übergeht.

Endlich hat zum Studium der Zeitwirkung auf kolloide Stärkelsg. Fouard[1] versch. Zeit nach der Bereitung (bis zu mehreren Monaten) dieselben durch Kollodium filtriert und hat gefunden, daß der Gehalt des Filtrates an gelöster Stärke und sein spez. Drehungsvermögen nach und nach abnimmt, d. h. die Koagulation der kolloiden Stärkelsg. langsam fortschreitet. Er konnte aber auch den umgekehrten Vorgang, den der Wiederverflüssigung, nachweisen; denn während der achttägigen Dauer einer Filtration nimmt der Gehalt des Filtrates so lange langsam zu, bis die Koagulation erfolgt; dann nimmt der Gehalt des Filtrates an gelöster Stärke rapide ab. Die beobachtete Koagulationsgschw. setzt sich also aus den Gschww. zweier entgegengesetzter Vorgänge, der der Koagulation und der der Wiederverflüssigung, zusammen.

Physikalisch-chemische Untersuchungen über Seifenlösungen.

Alle Seifen besitzen neg. Kolloidcharakter.[2] Dementsprechend geben sie mit Schwermetallsalzen Adsorptionsverbb., ebenso mit pos. anorg. und org. Hydrosolen. Die Seifen niederer Fettsäuren bis zum Valerianat geben homogene Lsgg., auch wenn dieselben angesäuert oder stark alkalisch gemacht werden, weil die Säuren vollkommen mit Wasser mischbar sind. Vom Capronat bis zum Laurinat entstehen wäss. Lsgg. mit kleinen ultramikroskopischen Teilchen, infolge der hydrolytischen Spaltung und nicht mehr vollkommenen Mischbarkeit der Fettsäuren mit Wasser. Durch Säurezusatz werden die Teilchen mikroskopisch, geben wohl auch einen Niederschlag, Alkali gibt eine amikroskopische sehr viskose Suspension. Mit Zunahme des Kohlenstoffgehaltes werden die Teilchen immer größer, bis zur mikroskopischen Sichtbarkeit, Säure erzeugt Niederschlag, und Alkali gibt geleeartige Niederschläge. Während bei den niederen

1) C. r. **147**. 931 bis 933.

2) André Mayer, Georges Schaeffer, E. F. Terroine, C. r. **146**. 484 bis 487.

Digitized by Google

Fettsäuren ein Zusatz starker Säuren die Viskosität der $^1/_{10}$n-Seifenlsg. kaum verändert (die des Valerianats etwas vermindert) wird bei höheren Fettsäuren durch Säurezusatz eine immer stärkere Viskositätszunahme hervorgerufen. Alkali erhöht in allen Fällen die Viskosität, so daß von einer Lsg. des Capronats an ein Minimum der Viskosität der Lsg. zu beobachten ist, welches mit Zunahme des Kohlenstoffgehaltes der Säure zu immer stärker alkalisch reagierenden Lsgg. rückt.

Franz Goldschmidt[1] bespricht eingehend die einzelnen Stadien der Seifenbereitung und erklärt die versch. dabei auftretenden Erscheinungen nach kolloidchem., also physik.-chem. Gesichtspunkten. Er bezeichnet die phasentheoretischen Erörterungen Merklens als ziemlich problematisch. Dagegen seien die kolloidchem. Erörterungen desselben Autors von großer Bedeutung. Danach ist die Aussalzung der Seife aus dem Seifenleim eine Koagulation, man kann sogar die Konz. derjenigen Salzlsg. ermitteln, in der gerade die betreffende Seife praktisch unlsl. ist (Grenzlauge). Die fertigen Seifen sind Adsorptionsverbb., deren Zus. abhängt von dem chem. Charakter der Seife, vom Lsg-mittel, von den gelösten Elektrolyten und von der Temp. Die Elektrolyte üben auf die Gschw. des Koagulierungsprozesses spez. Einflüsse aus, deren Erforschung sehr zu wünschen ist. Bekannt ist ja, daß namentlich größere Mengen Alkali und kohlensaures Alkali koagulierend wirken, eine Einw., die man als Abrichtung bezeichnet. Geringe OH′-Konz. bewirkt eine Peptisierung der Seife, man erhält ein konsistenzloses Sol, welches erst durch mehr Alkali infolge der fällenden Wirkung von dessen Kation koaguliert wird. Endlich wird auf den Einfluß von Füllmitteln betreffs der Beschaffenheit der Leimseifen hingewiesen.

Schmiermittel.

Konsistente Fette[2] werden bekanntlich erhalten, wenn man eine Kalkseife in schwerem Mineralöl löst und diese Lsg. mit einigen Prozz. Wasser verreibt. Zur Erzielung der Konsistenz ist unbedingt das Verreiben mit Wasser nötig. Die Höhe des Tropfpunktes, im Ubbelohdeschen App. gemessen, hängt ab von der Menge der Seife, welche im Öl enthalten ist, von der Höhe des Wasserzusatzes, von der Höhe und der Dauer des Erhitzens bei der Auflsg. der Seife im Öl, von der Art der Seifenbereitung (ob dieselbe durch Kochen

1) Z. Koll. **2**. 193 bis 198 und 227 bis 229.
2) Holde, Ib. **3**. 272 bis 274.

Digitized by Google

von fettem Öl mit Kalk oder durch Fällung einer Alkaliseife mit $CaCl_2$ erhalten wurde), von der innigen Verrührung des Wassers und der Seifenlsg., von der Zähigkeit des Mineralöles. Die Höhe des Tropfpunktes läßt einen Vergleich der Konsistenz der Schmieröle zu. Auch der Beginn der Tropfenbildung, der tiefer als der Tropfpunkt liegt, hängt von mannigfachen Umständen ab, die Temp. desselben steigt aber mit der Zeit an. Die konsistenten Fette zeigen, ultramikroskopisch untersucht, kolloiden Charakter, doch lassen sich die Submikronen nicht zählen. Übrigens läßt sich die Ultramikroskopie auch als Hilfsmittel zur Unters. versch. Petroleumsorten, Asphalte usf. heranziehen, wenn man diese Stoffe z. B. in Benzol löst.

Schmiermittel für alle Zwecke gibt es nicht, vielmehr muß ein solches für jede Verwendung ganz bestimmten Bedingungen genügen.[1] Die versch. Petroleumfraktionen bieten einen großen Spielraum, was Zähigkeit und Anhaftungsvermögen betrifft. Man suchte aber schon lange diese teuren Schmiermittel durch billigere zu ersetzen und verwendet oft Suspensionen und Emulsionen für viele Zwecke. Das sind Ölemulsionen in Seifenlsgg., auch Teeröle und ähnliche Stoffe in wäss. Emulsion. Endlich führt der Vf. eine ganze Reihe neuerer Patente auf diesem Gebiete im Auszuge an.

Physikalisch-chemische Studien an anderen organischen Kolloiden, Eiweiß usw.

W. Pauli[2] berichtet über seine mit versch. Mitarbeitern ausgeführten Unterss. der Einwirkung von Elektrolyten auf Serumeiweiß, welches durch langandauernde Dialyse gereinigt und hierdurch vollkommen elektrisch neutral erhalten worden war. Diese Eiweißlsg. wird durch Hitze und Alkoholzusatz koaguliert. Die Temp. der Hitzekoagulation wird nun schon durch geringe Neutralsalzzusätze (Alkali- und Erdalkalisalze, Konz. 0,01 bis 0,05 n) ausnahmslos erhöht. Wird die Kurve Koagulationstemp-erhöhung-Salzkonz. konstruiert, so ergibt sich eine Adsorptionskurve: $t - t_0 = K \cdot c^m$. Demnach liegen auch die Punkte der Kurve $\log (t - t_0) = \log K + m \log c$ auf einer Geraden. Ferner wird die innere Reibung (gemessen durch die Durchströmungszeiten durch eine Kapillare) der Eiweißlsg. durch Neutralsalze im gleichen Konz-intervall erniedrigt, während die innere Reibung des Wassers durch die gleichen Salzkonzz. nicht nachweisbar beeinflußt wird. Durch Rohr- und Traubenzucker im

1) P. Werner, Z. Koll. **3**. 280 bis 282.
2) Ib. **3**. 2 bis 13.

Digitized by Google

gleichen Konz-bereiche wird die innere Reibung der neutralen Eiweißlsg. ganz gleichermaßen linear erhöht, wie die des reinen Wassers. Es addiert sich also nur die Einwirkung des Zuckers auf die Viskosität des Wassers zu der Viskosität der Eiweißlsg. Ganz analog wird die Alkoholfällung durch Neutralsalze bzw. Zucker beeinflußt. Geht man zu höheren Salzkonzz. (2 bis 5 n) über, so kann man drei Gruppen von Salzen unterscheiden: Chloride, Bromide und Nitrate der Alkalien bleiben in diesen Konzz. ziemlich konstant bezüglich der Koagulationshemmung. Fluoride, Sulfate, Citrate und Acetate zeigen zwischen 1 bis 3 n ein Maximum der Koagulationstemp., mit weiter steigender Konz. fällt dieselbe und kann schließlich unter die des reinen Eiweißes sinken. Rhodanide und Jodide verhalten sich in 1 bis 2 n Lsg. wie andere Salze, mit weiterer Konz-steigerung kommt es schließlich zu vollkommener Hemmung der Hitzekoagulation. Offenbar wird aber durch die Elektrolytwirkung nur die Zusammenflockung verhindert, nicht die chem. Veränderung des Eiweißes durch die Erhitzung; denn eine beim Erhitzen klar gebliebene Salzeiweißlsg. flockt mächtig aus, wenn man durch nachträgliche Dialyse das Salz entfernt. Der Vf. nimmt Adsorptionsverbb. von Ionen mit Eiweiß an, da die Einwirkung von Salzen auf Eiweiß in voller Reinheit sich nur in stark verd. Lsgg. offenbart, und Nichtelektrolyte diesen Einfluß nicht erkennen lassen. Durch Säure (HCl) bzw. Alkalien (NaOH) wird das elektrisch neutrale Eiweiß pos. bzw. neg. geladen. Elektrisch geladene Eiweißteilchen müssen aber in Wasser eine größere Reibung erfahren als neutrale. Das steht auch mit den Tatsachen in vollem Einklange. Der Vf. nimmt geradezu Salzbildung an durch Anlagerung von z. B. HCl. In stark verd. Lsg. ist dieses Salz elektrolytisch vollkommen diss. in das pos. Eiweißion und das neg. Cl′. Wird überschüssige HCl zugefügt, so wird die Diss. des Eiweißes herabgedrückt. In der Tat geht mit steigender HCl-Konz. die innere Reibung einer Eiweißlsg. durch ein Maximum und fällt dann stark ab. Elektrisch durch wenig HCl bzw. NaOH geladenes Eiweiß wird nicht durch Alkohol koaguliert, neutrale und mit viel HCl bzw. NaOH versetzte Eiweißlsgg. werden dagegen gefällt. Zum Schlusse sucht der Vf. aus seinen Versuchen Schlüsse auf das Zusammenwirken von Eiweiß und Elektrolyten im Organismus zu ziehen.

Versuche über die Änderung der inneren Reibung von Eiweißlsg. (Serum) durch NaOH und HCl haben K. Schorr[1] gezeigt, daß

1) Biochem. Z. **13**. 173 bis 176.

Digitized by Google

Natronlauge zunächst die innere Reibung stark erhöht und dann einen nach und nach eintretenden Abfall der inneren Reibung herbeiführt. Salzsäure ruft erst einen, wenn auch viel geringeren gleichartigen Gang der inneren Reibung hervor, veranlaßt dann aber einen rapiden Anstieg derselben bis zum Auftreten sichtbarer Flocken.

Die Viskosität von Gelatinelsgg. ohne und mit Salzzusatz (NH_4NO_3) ist von der Zeit abhängig[1], sie nimmt bei geringem Zusatz mit der Zeit zu, und zwar mehr als ohne Zusatz; steigt der Zusatz, so bleiben die Zeit-Viskositätskurven fast horizontal, um bei noch höherem Zusatze abzufallen. Die Kurven, welche die Abhängigkeit der Viskosität der Gelatinelsg. von der Salzkonz. darstellen, zeigen bei sofortiger Messung nach dem Zusatze zwar eine etwas höhere Lage und stärkere Krümmung, aber sonst keine wesentliche Gestaltsverschiedenheit von der Kurve der Viskosität der reinen Salzlsg. ohne Gelatine. Nach längerer Zeit gemessen, steigt aber mit wachsendem Salzzusatz erst die Kurve steil an, fällt dann erst steil, dann langsamer bis zu einem Minimum, um mit weiterem Zusatze wieder langsam annähernd parallel der Kurve in reinem Wasser zu steigen. Kleinere Zusätze haben demnach den relativ größten Einfluß mit der Zeit auf die Viskosität der Gelatinelsgg. NH_4NO_3 konserviert in der Gegend seiner n-Lsg. die Viskosität. Das steht in auffälliger Übereinstimmung mit der von Friedberger festgestellten Konservierung der Komplemente durch Salze bei denselben Konzz.

Die Einwirkung von versch. org. Säuren, namentlich Essigsäure, auf lange dialysierte Eiweißlsgg. hat L. Zoja[2] studiert, indem er die spez. Leitf. mit der Konz. der Säure, ebenso die Viskosität und ihre Änderung mit der Zeit untersuchte. Es hat sich dabei gezeigt, daß die Viskosität von Essigsäureeiweißlsgg. zwischen 3,22 und 11,22 Mol/l Essigsäure mit der Zeit sehr stark zunimmt und bei 7,01 Mol/l ein Maximum aufweist, während unterhalb 3,22 Mol/l keine merkliche Zunahme gegen die Viskosität der reinen Essigsäurelsg. auch mit der Zeit wahrzunehmen ist, oberhalb 11,22 Mol/l nur eine geringe Zunahme. Das Maximum der Viskosität fällt nicht zusammen mit dem Maximum der spez. Leitf., letzteres liegt vielmehr bei 3,22 Mol/l, ändert sich nicht mit der Zeit und ist kleiner für Eiweißsäurelsgg. als für reine Säurelsgg. Die Erscheinungen sind bei Eiweißameisensäurelsgg. ganz analog, hier liegt das Maximum

1) Gokun, Z. Koll. **3**. 84 bis 88.
2) Ib. **3**. 249 bis 269.

Digitized by Google

der Viskosität bei 9,95 Mol/l und geht schnell bis zur Gelatinierung, die Viskositätszunahme mit der Zeit beginnt auch bei dem Punkte des Maximums der Leitf., erfolgt aber viel rascher als bei der Essigsäure, Propionsäure wirkt dagegen geringer als Essigsäure. Zusätze von Salzen erhöhen die Rk-gschw. der Viskositätszunahme ebenfalls bis zur Gelatinierung, ohne die Gesetzmäßigkeit wesentlich zu ändern, bei gleichem Anion (Cl', $C_2H_3O_2'$) ist sie für $Ca^{\cdot\cdot}$ größer als für $Na^{\cdot}$, bei gleichem Kation ($Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$) nimmt sie zu in der Reihenfolge $C_2H_3O_2'$; Cl'; Fl'. Auch hier beginnt die Viskositätszunahme beim Maximum der Leitf., welches aber für Eiweißessigsäurecalciumacetatlsgg. etwas höher liegt als für die gleiche Lsg. ohne Eiweiß. Der Vf. neigt der Ansicht zu, daß es sich bei der eigenartigen Viskositätszunahme um eine Ionenwirkung auf das Kolloid Eiweiß handelt, eine Annahme, die damit im Einklange steht, daß die Rk-gschw. mit der Stärke der Säure zunimmt. Nach der Meinung des Ref. steht hiermit aber in Widerspruch die Rk-gschw-zunahme bei Zusatz von Calciumacetat zur Essigsäure gegenüber reiner Essigsäure; denn dieser Zusatz würde doch die Diss. der Säure stark herabdrücken.

Das Zein, ein Eiweißkörper des Maises, ist in reinen Lsgmitteln unlsl., dagegen lsl. in Lsg-mittelgemischen.[1] Scheiden bei Mischung von wäss. Alkohol, in welchem Zein gelöst ist, mit Chloroform, Äther, Xylol und ähnlichen Stoffen sich zwei Phasen ab, so geht das Zein ganz in die wäss-alkoholische Phase. Die Lsl-kurven des Zeins (bei 25°) in Lsg-mittelgemischen zeigen stets bei gewisser Zus. der Lsg. ein Maximum und einen oder mehrere Knickpunkte, die zwei versch. Gebiete trennen. In dem einen hat man klare, leicht flüssige, in dem anderen mehr oder weniger getrübte und dicke Lsgg. Die Lsl. des Zeins in einem Gemische von Alkohol-Wasser-Aceton läßt sich durch eine gekrümmte Fläche, errichtet über einem gleichseitigen Dreiecke, dessen Ecken je ein reines Lsgmittel bedeuten, darstellen. Diese Fläche hat eine gekrümmte Linie der Lsl-maxima, deren Maximum wieder über der Linie Alkohol-Wasser (also Aceton = 0) liegt. Ferner weist die Fläche eine Falte auf, welche der Ort aller Knickpunkte ist. Endlich sei noch erwähnt, daß das Maximum der Lsl. des Zeins im System Alkohol-Wasser so hoch liegt, daß es nicht genau bestimmt werden kann, weil das Zein dann eine von Fl. durchtränkte, teigige Masse bildet.

In der Regel nehmen die kolloiden Eigenschaften org. Stoffe mit steigendem Mol-gewichte derselben zu, aber auch andere Ein-

1) Galeotti und Giampalmo, Z. Koll. **3**. 118 bis 126.

Digitized by Google

flüsse machen sich auf den Zustand dieser Stoffe in Lsg. geltend.[1] Viele Farbstoffe zeigen in Alkohol gelöst ein normales, dagegen in Wasser ein um vieles höheres Mol-gewicht. Merkwürdig ist es, daß manche Kolloide, die in org. Lsg-mitteln ganz unlsl. sind und auch dort keine kolloide Lsg. bilden, in Gemischen von Wasser mit diesen Lsg-mitteln besser kolloide Lsgg. bilden als in Wasser allein. Der Vf. spricht dann die Ansicht aus, daß die Ausflockung anorg. Kolloide, die durch geringe Mengen von Elektrolyten erfolgt, einer Ionenwirkung zuzuschreiben ist, während die org. Kolloide durch komplexe Moll. ausgeschieden werden (hier bedarf es bekanntlich meist einer hohen Elektrolytkonz.). Auch üben hier Salze individuelle Einwirkungen aus. Levites hat dann den Einfluß versch. Salze auf die Temp. der Hitzekoagulation des Eiweißes studiert. Meist nimmt mit steigender Konz. der Salze diese Temp. zu. NaSCN macht eine Ausnahme, bald wird ein Maximum erreicht, mit weiter steigender Konz. nimmt die Koagulationstemp. wieder ab. Bei höheren Konzz. treten oft Unregelmäßigkeiten ein.

Um das Fett in der Milch in möglichst kleine Tröpfchen zu zerteilen, wird sie in feinem Strahle unter Druck gegen eine Achatplatte geschleudert. Das Fett läßt sich dann weder durch lange Zeit noch durch Zentrifugieren von der Milch trennen. Die Milch heißt dann homogenisiert. G. Buglia[2] hat die Leitf., den osmotischen Druck und die Viskosität der Milch vor und nach dem Homogenisieren gemessen und hat festgestellt, daß durch das Homogenisieren sowohl bei normaler als bei abgerahmter Milch die spez. Leitf. ein wenig vergrößert, der osmotische Druck aber herabgesetzt wird. Bei normaler Milch wird die Viskosität durch die Homogenisierung wenig vergrößert, bei abgerahmter bleibt sie dieselbe. Ein Altern der homogenisierten Milch verändert die physik. Eigenschaften nicht merklich.

Starke Säurekonzz. koagulieren die Eiweißhülle der roten Blutkörperchen sehr energisch, darum tritt dieser Vorgang hier der Hämolyse gegenüber in den Vordergrund, und es zeigt sich bei kleineren Konzz. wieder ein Maximum der Hämolyse.[3] Mit abnehmender Alkalikonz. dagegen nimmt auch die Hämolyse regelmäßig ab. Bei allen hämolytisch wirksamen Substanzen ist die hämolysierende Menge eine lineare Funktion der Blutkonz. Lecithin be-

---

1) Levites, Z. Koll. **3**. 145 bis 153.
2) Z. Koll. **2**. 353 bis 354.
3) Svante Arrhenius, Biochem. Z. **11**. 161 bis 171.

Digitized by Google

fördert die Hämolyse durch Säuren sehr energisch, offenbar durch eine erhöhte Lsl. Die Hämolyse durch Saponin dagegen wird durch Lecithin und Natriumoleat stark herabgesetzt, da dieses den Eintritt des Saponins in die Blutkörperchen verzögert oder dessen Lsl. vermindert. Demgemäß haben auch Alkohole und Äther eine sensibilisierende Wirkung der Hämolyse durch Kobragift auf ein mit Lecithin vorbehandeltes Blut, eine verzögernde Wirkung auf die Hämolyse durch Saponin. Die Einflüsse lassen sich sämtlich durch physik. Änderungen, wie z. B. die der Lsl. erklären, so daß chem. komplizierte Verbb. nicht angenommen zu werden brauchen.

Wiederholt hat man feststellen können, daß bei Beeinflussung gewisser Eigenschaften und Vorgänge durch Neutralsalze eine bestimmte Reihenfolge der Anionen und Kationen wahrzunehmen ist, die man als lyotrope Reihe derselben bezeichnet. Auch R. Höber[1] hat dieselbe neuerdings bei der Einwirkung der Neutralsalze auf die Hämolyse wieder auffinden können. Diese Hämolyse wird begünstigt in der Reihenfolge $SO_4 < Cl < Br$, $NO_3 < J$ und $Li, Na < Cs, Rb < K$. Offenbar rührt dies daher, daß die Ionen in versch. Maße die Plasmahaut der Blutkörperchen auflockern und somit ihre Permeabilität verändern.

XIV. Anwendungen der physikalischen Chemie auf Medizin und Physiologie.

Nervenreizung. — W. Nernst hat seine Theorie des elektrischen Reizes[2] in mathematisch-physik. Beziehung weiter ausgebildet und berichtet hierüber in einer auch die älteren Unterss. umfassenden Abhandlung.[3] Nernsts Theorie geht davon aus, daß unter dem Einfluß elektrischer Ströme an halbdurchlässigen Zellmembranen Konz-änderungen der angrenzenden Elektrolytlsgg. eintreten müssen und daß zur Auslsg. eines Reizes eine gewisse minimale Konz-änderung $c - c_0$ an der Membran erreicht werden muß.

Herrscht zur Zeit t die Stromstärke i und ist ν das elch. Äqu. des Elektrolyten, so wird in der Zeit dt vom Strom die Menge $\nu i dt$ an die Membran heran- oder von ihr weggeführt; die gleiche Menge

---

1) Biochem. Z. **14**. 209 bis 216.

2) Gött. Nachr. Math.-phys. Kl. **1899**, Heft 1, S. 104; Z. f. Elektroch. **10**. 664 (1904).

3) Pflügers Archiv **122**. 275; kürzere Darst.: Sitzb. der Preuß. Akad. d. Wiss. **1908**. 3 und Z. f. Elektroch. **14**. 545; Jahrb. Elch. **15**. 413 (1908).

Digitized by Google

muß durch Rückdiffusion ab- oder zuwandern, da sonst an der Membran unendlich große oder unendlich kleine Konzz. auftreten würden. Somit ergibt sich für die Entfernung $x = 0$ von der Membran die Bedingung

$$\nu i = k \frac{dc}{dx};$$

dabei bedeutet k den Diffusionskoeff.; mit c möge allgemein die Konz. in der Entfernung x von der Membran bezeichnet werden. Für $x = \infty$ behält c den Wert der ursprünglichen Konz. c_0, während im Zwischengebiet ein Konz-gefälle herrscht, für das das Ficksche Gesetz

$$\frac{dc}{dt} = k \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

gilt. Schließlich tritt noch als Grenzbedingung hinzu:

Für $t = 0$, $c = c_0$ für alle x.

Dieser Ansatz wurde für versch. Stromfunktionen $i = f(t)$ integriert.

1. Sinusstrom:

$$i = \alpha \sin\left(nt + \frac{\pi}{2}\right),$$

n ist gleich 2π mal der ganzen Stromwechsel m in der Sekunde.

Die Integration liefert für den stationären Zustand an der Membran

$$c - c_0 = \frac{\alpha \nu}{\sqrt{n}\sqrt{k}} \sin\left(nt + \frac{\pi}{4}\right).$$

Der Maximalwert der sin-Funktion ist von n unabhängig. Im Sinne der eingangs erwähnten Hypothese muß also die zur Hervorrufung eines Reizes eben erforderliche Stromstärke der Bedingung

$$i = \text{const.}\sqrt{n}$$

gehorchen, wo $i = \alpha$ die mittlere, meßbare Stromstärke bedeutet. Es läßt sich leicht zeigen, daß diese Bedingung nicht nur für Wechselstrom von reiner Sinusform gilt, sondern auch dann, wenn die Stromform beliebig ist und nur der Bedingung genügt, daß bei Änderung der Frequenz das Verhältnis der Amplituden der höheren Schwingungen zu derjenigen der Grundschwingung konstant ist. Dies ist aber bei den gewöhnlichen Wechselstrommaschinen sehr genau der Fall. Das Quadratwurzelgesetz muß also gelten, solange man mit ein und derselben Maschine arbeitet.

Das Gesetz wird durch die Erfahrung bestätigt, wie Vf. an Messungen von v. Kries, Zeynek, Nernst und Barratt, Reiss zeigt. Die Messungen von Zeynek beziehen sich auf die sensiblen Nerven der Fingerspitzen und erstrecken sich über ein besonders großes Schwingungsintervall. Für Stromwechsel von 5 bis 110 diente ein kleiner Sinusinduktor nach Kohlrausch; die Resultate sind

Digitized by Google

Schwingungszahl m	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$ nach $i = 2{,}4\sqrt{m}$	$i/\sqrt{m}$
5,3	5,8	5,5	2,51
12	8,2	8,3	2,36
32	12,6	13,6	2,23
44	15,1	15,9	2,27
75	22,0	20,8	2,54
84	23,2	22,1	2,54
100	25,3	24,0	2,53
110	25,5	25,3	2,42

Für Stromwechsel von 600 bis 5000 wurde eine besonders dafür konstruierte Wechselstrommaschine verwandt.

Zahl der Messungen	m	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$ nach $i = 1{,}65\sqrt{m}$	$i/\sqrt{m}$
1	571	43,2	39,5	1,80
8	899	51,6	49,4	1,72
11	1320	62,3	60,0	1,71
8	1928	74,6	72,5	1,70
3	2587	86,7	83,8	1,70
5	3540	97,7	98,0	1,67
5	4474	106	110	1,59

Das Gesetz dürfte sich also in dem von Zeynek untersuchten Fall im Bereich von 8 bis 4500 Wechsel bewähren.

2. Gleichstrom. Für die Reizung durch einen eine bestimmte Zeit wirkenden konstanten Strom liefert die Theorie das Resultat, daß bei einem gegebenen Objekte das Produkt von Stromstärke und der Quadratwurzel aus der Zeit konstant sein muß, denn für die Konz-änderung an der Membran ergibt sich die Beziehung

$$c - c_0 = \nu i \sqrt{\frac{t}{\pi \cdot k}}.$$

Nach Beobachtungen von Weiss an Froschnerven ergab sich z. B.

$t \cdot 1{,}3 \cdot 10^4$ Sekunden	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$ nach $i = \frac{335}{\sqrt{t}}$	$i\sqrt{t}$
6	147	136	360
8	124	119	351
10	110	106	349
12	94	97	326
16	81	84	324
20	73	75	326
30	62	61	340
40	57	53	361

Digitized by Google

3. Kondensatorentladung. Die Integration für diesen Fall hat Eucken[1] durchgeführt. Es ergab sich

$$c - c_0 = \frac{\nu V\sqrt{C}}{\sqrt{k\pi W}} \cdot 0{,}541.$$

(V = Spannung, C = Kapazität des Kondensators, W = Wid. des Stromkreises). Für ein gegebenes Objekt muß also das Produkt aus der EMK und der Wurzel aus der Kapazität des Kondensators konstant sein. Zum Beleg seien folgende Tabellen herausgegriffen.

Menschlicher Nerv (Horweg).

C $(10^{-8} \cdot F)$	$V_{beob.}$	$V_{ber.}$ nach $V = 40{,}2/\sqrt{C}$	$V\sqrt{C}$
20	9,0	9,0	40
8	12,5	14,2	35
5	16,0	18,0	36
2	30,0	28,5	42,5
1,5	36,0	33,0	44,0
1	44,0	40,2	44,0

Froschnerv (Ischiadicus). (Cybulski und Zanietowski

C $(10^{-8} \cdot F)$	$V_{beob.}$	$V_{ber.}$ nach $V = 0{,}316/\sqrt{C}$	$V\sqrt{C}$
9,4	0,125	0,103	0,384
2	0,195	0,224	0,276
1	0,272	0,316	0,272
0,5	0,468	0,447	0,331

Wie man sieht, durchläuft das Produkt $V\sqrt{C}$ bei Entladungen von mittlerer Dauer (mittlere Kapazität) stets ein schwach ausgeprägtes Minimum. Dies liegt daran, daß bei langsamen und sehr raschen Entladungen Erscheinungen hinzutreten, die das Grundphänomen z. T. verdecken.

Bei der Ableitung der erwähnten Gesetzmäßigkeiten mußte vorausgesetzt werden, daß sich die Konz. der Lsg. in einiger Entfernung von dem Protoplasma nicht ändert. Dies wird aber nur bei Stromstößen von sehr kurzer Dauer der Fall sein. Es läßt sich also bisher nur eine Theorie der Momentanreizung entw. Qualitativ ist vorherzusehen, daß bei Stromstößen von längerer Dauer die Reizwirkung kleiner sein muß als nach der Theorie. In der Tat wurden auch Abweichungen in diesem Sinne gefunden. Es scheint aber

1) Sitzb. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1908. 524; Pflügers Archiv 123. 454.

Digitized by Google

außerdem noch ein anderer Grund für diese Abweichungen zu bestehen, nämlich eine Abnahme der Reizfähigkeit, eine Art Akkomodation, für die Vf. eine einfache physik.-chem. Betrachtung anstellt; dabei ergibt sich eine ungezwungene Erklärung der bekannten „Öffnungserregung“. Wahrscheinlich wird man später auch Abweichungen von der Theorie finden, wenn der Reiz nur sehr kleine Zeiträume hindurch zur Wirkung gelangt. Aber zwischen jenen beiden Extremen liegt jedenfalls ein sehr ausgedehntes Gebiet, in dem die Theorie mit großer Genauigkeit zutrifft.

Von einem etwas andern Standpunkte als Nernst betrachtet Tschagowetz (Über die erregende Wirkung des elektrischen Stromes auf das lebende Gewebe vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus betrachtet[1]) die elektrischen Nervenreize. Während Nernst die Ursache der Erregung in den Konz-veränderungen der Plasmasalze sieht, führt Vf. die Wirkungen des Stromes auf die Anhäufung der Ionen an den Elektroden zurück; insbesondere soll die reizende Wirkung des Stromes von der kondensatorischen Ansammlung der pos. Ionen, wahrscheinlich der $H^{\cdot}$-Ionen, abhängig sein. Bei Stromschluß entw. sich im Gewebe eine Polarisationskraft, wodurch bei Stromspannungen, die 1 Volt nicht übersteigen, sehr rasch ein völliges Verschwinden des Stromes hervorgerufen werden muß. Infolgedessen hört sofort nach Stromschluß die reizende Wirkung des Stromes auf, um erst wieder beim Öffnen infolge eines entgegengesetzt gerichteten Polarisationsstromes nunmehr an der Anode zutage zu treten.

K. Lucas (Über die Schnelligkeit der Entwicklung der Reizwirkung in Muskel und Nerven[2]) sucht die Änderung, welche die Beziehung zwischen Stromstärke und Stromdauer bei der Reizung von Froschmuskeln durch Wechsel der den Muskel umgebenden Salzlsgg. erfährt, auf Grund der Nernstschen Hypothese zu erklären.

Gautrelet (Wirkung gewisser elektrolytisch in den Organismus eingeführter Metallionen auf das Herz[3]) hat einige Kationen elektrolytisch in die Hinterpfoten von Fröschen eingeführt und die Wirkung auf das Herz verfolgt. $K^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$ bedingen Ermüdung des Herzmuskels und bringen ihn schließlich zum Stillstand. $Mg^{\cdot\cdot}$ wirkt auf das Nervensystem und nur indirekt auf das

1) Pflügers Archiv **125**. 401.
2) J. of Physiol. **37**. 459.
3) C. r. **145**. 1308 (1907).

Digitized by Google

Herz. $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Ca^{\cdot\cdot}$ beeinflussen sowohl den Herzmuskel wie das Nervensystem; Silber und Natrium sind ziemlich unwirksam.

Chanoz berichtet über die Polarisation des lebenden Menschen, der der Einwirkung des Gleichstroms unterworfen war.[1] Die beiden Hände oder Füße des Patienten tauchten in zwei Wasserbäder, die mit metallischen Elektroden an eine 120 Volt-Batterie angeschlossen waren. Nach Ausschaltung des polarisierenden Stromes wurde die Polarisation unter Vermittlung von Kalomelelektroden, die an die Wasserbäder angeschlossen wurden, gemessen. In maximo wurde eine Polarisation von 0,75 Volt gefunden. Über die Beziehungen zwischen Intensität und Dauer des polarisierenden Stromes einerseits, Größe der Polarisation und deren Abklingen anderseits vgl. man die Originalabhandlung.

J. Bernstein veröffentlicht eine Abhandlung zur Thermodynamik der Muskelkontraktion (I. Über die Temperaturkoeffizienten der Muskelenergie, nach Versuchen mit W. Knape, L. Koeppe und W. Lindemann[2]). Es wurde die mechanische Energie des Muskels in zahlreichen Fällen bei wechselnden Tempp. zwischen 0 und 30° gemessen. Bei Reizung mit Öffnungsströmen war die Kraft fast ausnahmslos in der Kälte eine größere als bei Zimmertemp., während bei Reizung mit Schließungsströmen häufig das Umgekehrte eintrat. Zur Erklärung nimmt Vf. an, daß sich zwei Einflüsse superponieren, ein chem., der auf den chem. Prozessen beruht, die durch den Reiz ausgelöst werden, und einen pos. Temp-koeff. besitzt, und ein rein physik. mit neg. Temp-koeff. Auf letzteren Teilprozeß sucht Vf. die durch den zweiten Hauptsatz gegebene Beziehung zwischen Änderung der Gesamtenergie, freier Energie und deren Temp-koeff. (Formel von Gibbs-Helmholtz) anzuwenden. Die Ausführungen des Vf. erscheinen jedoch dem Ref. in vieler Hinsicht anfechtbar und sind auch bereits von physiologischer Seite[3] zum Teil widerlegt worden.

Zur Frage nach dem **Temperaturkoeffizienten** biologischer Vorgänge sind wiederum neue Beiträge geliefert worden. J. Loeb berichtet über den Temperaturkoeffizienten für die Lebensdauer kaltblütiger Tiere und über die Ursachen des natürlichen Todes.[4] Der Temp-koeff. für die Lebensdauer der Larven

1) C. r. **147**. 846.

2) Pflügers Archiv **122**. 129.

3) F. W. Fröhlich, Pflügers Archiv **122**. 596; vgl. dagegen Bernstein, Pflügers Archiv **124**. 462.

4) Pflügers Archiv **124**. 411.

Digitized by Google

des Seeigels hat den enorm großen Wert von ungefähr 2 pro 1°. Richtiger ausgedrückt: $^1/_2$ pro 1°. D. Ref. Anderseits hat die Entw. der Seeigeleier nur einen Temp-koeff. von 2,86 pro 10°, ist also etwa 400 mal kleiner als der entsprechende der Lebensdauer. Daraus geht mit Sicherheit hervor, daß der natürliche Tod, nicht wie Minot annimmt, durch die Gewebsdifferenzierung bestimmt sein kann. Wahrscheinlich ist das Altern und der natürliche Tod durch die Zers. bestimmter Stoffe bedingt, die in keiner direkten Beziehung zur Entw. stehen. Da eine Temp-erniedrigung von 10° die Lebensdauer auf das Tausendfache, eine Erniedrigung um 20° auf das Millionenfache erhöht, während die Entw. damit nur auf ein Drittel bzw. auf ein Neuntel zurückgeht, so folgt, daß bei 0° viel mehr aufeinanderfolgende Generationen derselben Art gleichzeitig existieren als bei 10 und 20°. In der Tat herrscht in arktischen Meeren, wo die Temp. der Oberfläche gleich Null ist, ein viel reicheres Tier- und Pflanzenleben als an der Meeresoberfläche gemäßigter oder heißer Zonen.

Normale Temp-koefff., im Mittel 1,79, fanden K. Lucas für die Leitfähigkeit der Nerven[1] und Woolley für die Leitfähigkeit und die latente Periode im Muskel[2] von Fröschen.

Einen etwas größeren Temp-koeff., nämlich 2 bis 3, fand Snyder[3] für die Wasserresorption bei Fröschen, die zuerst durch Trocknen an Gewicht abgenommen hatten und dann bei versch. Temp. wieder in Wasser gesetzt wurden.

Derselbe (Eine vergleichende Studie über den Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeiten verschiedener physiologischer Wirkungen[4]) berichtet ferner zusammenfassend über die bisher vorliegenden Messungen von Temp-koefff. physiologischer Prozesse, insbesondere der Muskelvorgänge (Verkürzungs- und Entspannungsphase, Latenzperiode usw.). Ein Überblick über 55 versch. Versuchsreihen, die sich auf etwa 20 versch. physiologische Vorgänge beziehen, lehrt, daß alle Temp-koefff. hinsichtlich der Größe mit derjenigen von chem. und physik. Vorgängen übereinstimmen. Die meisten Temp-koefff. liegen innerhalb derselben Grenzen wie die chem. Temp-koefff., namentlich die Koefff. aller der Wirkungen, bei denen man auch aus anderen Gründen chem. Rkk. anzunehmen hat. In manchen Fällen findet man jedoch kleinere Temp-koefff., z. B. 1,4 und 1,6 für die Entspannungsphase glatter

1) J. of Physiol. **37**. 112.
2) Ib. **37**. 122.
3) Zentralbl. f. Physiol. **22**. 236.
4) Am. J. of. Phys. **22**. 309.

Digitized by Google

Muskeln und die Latenzperiode des Herzmuskels. Vf. deutet dies dahin, daß es sich in diesen Fällen um rein physik. Vorgänge handelt.

Künstliche Parthenogenese. — J. Loeb hat die Ergebnisse seiner Studien über künstliche Parthenogenese in einem auf dem internationalen Zoologen-Kongreß in Boston gehaltenen Vortrage[1] zusammengefaßt. Bei dieser Gelegenheit sprach Vf. die Hypothese aus, daß die Membranbildung beim Seeigelei durch eine Lsg. von Lipoiden an der Peripherie des Eies bedingt sei. Es ergab sich daraus die Frage, ob alle lipoidlösenden und cytolysierenden Mittel die Membranbildung hervorrufen und damit die Entw. einleiten. Nach neuen Versuchen des Vf. (Über die Hervorrufung der Membranbildung und Entwicklung beim Seeigelei durch das Blutserum von Kaninchen und durch cytolytische Stoffe[2]) scheint dies in der Tat der Fall zu sein. Saponin sowie gallensaure Salze haben ähnliche membranbildende Wirkung wie einbasische Fettsäuren. Der Membranbildung folgt rasch die Cytolyse, wenn man die Eier nicht rechtzeitig in normales Seewasser zurückbringt. — Auch das Serum von Kaninchenblut ruft Membranbildung hervor, wenn man es durch Kochsalzzusatz ungefähr auf den osmotischen Druck des Meerwassers bringt.

Derselbe Forscher legt in einer Abhandlung über den Unterschied zwischen isosmotischen und isotonischen Lösungen bei der künstlichen Parthenogenese[3] nochmals die rein korrektive Wirkung der hypertonischen Lsgg. beim künstlichen Befruchtungsvorgang dar und führt ferner den Nachweis, daß isosmotische Lsgg. für die Eizelle im allgemeinen nicht isotonisch sind. Dies läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß das Ei für die Salze, resp. Ionen des Seewassers durchgängig ist, daß aber die Salze erheblich langsamer durch das Protoplasma diffundieren als das Wasser und daß erhebliche Unterschiede in der Diffusionsgschw. versch. gelöster Stoffe bestehen.

Delage[4] glaubt festgestellt zu haben, daß man die parthenogenetische Entwicklung auch durch abwechselnd pos. und neg. elektrostatische Aufladung des die Eier enthaltenden Gefäßes einleiten kann. Allerdings soll es sich dabei im wesentlichen um chem. Wirkungen des Stromes (?) handeln.[5]

---

1) Univ. of California Publ. in Phys. **3**. 61; Science N. S. **26**. 425; Naturw. Rundschau **23**. 117, 133.

2) Pflügers Archiv **122**. 196.

3) Biochem. Z. **11**. 144.

4) C. r. **147**. 553. 5) Ib. **147**. 1372.

Digitized by Google

Gleichgewichte in Körperflüssigkeiten. — Im Vorjahre berichteten wir über eine Unters.[1] von Henderson und Black, die einen Einblick in die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Kohlensäure, Natriumbikarbonat, Mono- und Dinatriumphosphat bei 18° gewährte und gleichzeitig über den Mechanismus der Neutralitätsregulation in Körperfll. quantitativen Aufschluß gab. Die Gleichgewichtsunterss. wurden nunmehr[2] auch für Körpertemp. durchgeführt. Es wurden CO_2 oder Luft-CO_2-Gemische konstanter Zus. in Lsgg. von Natriumhydrokarbonat und Dinatriummonohydrophosphat bis zur Gleichgewichtseinstellung eingeleitet und aus dem schließlichen Gesamtkohlensäuregehalt die Konzz. an CO_2, $NaHCO_3$, NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4 ermittelt. Im Gleichgewicht muß gelten:

$$[H^{\cdot}] = k_1 \frac{[NaH_2PO_4]}{[Na_2HPO_4]} = k_2 \cdot \frac{[H_2CO_3]}{[NaHCO_3]}.$$

Bei 18° waren die Diss-konstt. gefunden worden zu:

$$k_1 = 2{,}5 \cdot 10^{-7}, \quad k_2 = 3{,}8 \cdot 10^{-7}, \quad \frac{k_2}{k_1} = k = 1{,}5.$$

Die Diss-wärmen der beteiligten Stoffe lassen erwarten, daß k bei 38° einen höheren Wert annimmt. In der Tat ergaben Versuche bei 38°:

für $\frac{[NaH_2PO_4]}{[Na_2HPO_4]}$ =	1,29	1,09	0,46	0,195
„ $\frac{[H_2CO_3]}{[NaHCO_3]}$ =	0,40	0,33	0,14	0,065.
Somit $k_{38°}$ =	3,2	3,3	3,3	3,0

im Mittel $k_{38°}$ = 3,2.

Unter Benutzung der obigen Ergebnisse entw. Henderson in einer weiteren Abhandlung die Theorie der Neutralitätsregulation im tierischen Organismus.[3] Die bekannte Pufferwirkung von H_2CO_3-$NaHCO_3$- und NaH_2PO_4-Na_2HPO_4-Gemischen wird eingehend besprochen und insbesondere auch die Verschiebung der Gleichgewichtsverhältnisse beim Übergang von 18 auf 38° erörtert. Wie groß die Pufferwirkung ist, kann man aus folgendem Beispiel ersehen. Damit eine Lsg., die an Gesamt-CO_2 und an Gesamtphosphorsäure je 0,1 n ist, bei 18° die $H^{\cdot}$-Konz. $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ besitzt, muß sie folgendermaßen zusammengesetzt sein.

---

1) The Am. J. of Phys. **18**. 250 (1907); Jahrb. Elch. **14**. 473 (1907).
2) Ib. **21**. 420.
3) Ib. **21**. 427.

Digitized by Google

$[H_2CO_3] = 0{,}012$ Mol/l $[NaH_2PO_4] = 0{,}017$ Mol/l
$[NaHCO_3] = 0{,}088$ „ $[Na_2HPO_4] = 0{,}083$ „ .

Um in dieser Lsg. die $H^{\cdot}$-Konz. auf $1 \cdot 10^{-7}$ Mol/l zu erhöhen, müßte die Zus. der Lsg. umgewandelt werden in

$[H_2CO_3] = 0{,}021$ Mol/l[1] $[NaH_2PO_4] = 0{,}028$ Mol/l
$[NaHCO_3] = 0{,}079$ „ $[Na_2HPO_4] = 0{,}072$ „ .

Hierzu wäre Zusatz von 0,02 Mol einer starken Säure pro l Lsg. erforderlich. Neben dieser Pufferwirkung besitzt jedoch der Organismus noch eine Reihe anderer Fähigkeiten, die für Konstanz der Rk. im Blut und im Protoplasma sorgen; wird nämlich durch irgendeine Veranlassung die Pufferwirkung beansprucht, also die Konz. eines der obigen Stoffe erhöht, so vermag der Organismus den Überschuß an diesem, z. B. der CO_2, sofort wieder durch Atmungsregulation u. dgl. zu beseitigen. Während die $H^{\cdot}$-Konz. des Blutes bei 38° nur wenig größer ist als bei 18°, nimmt die OH'-Konz. infolge des starken Anstieges der Wasserionisation nicht unerheblich, nämlich von etwa $2{,}1 \cdot 10^{-7}$ auf $7{,}2 \cdot 10^{-7}$ zu. Das Blut ist also im Körper etwa dreimal so alkalisch, als man im allgemeinen bisher angenommen hat.

Als eine Bestätigung dieser theoretischen Ausführungen können Beobachtungen von van Westenrijk gelten, der über Reaktion des Blutes nach der Indikatorenmethode bei intravenöser Einführung von Säure und Alkali berichtete.[2] Die Friedenthalsche Indikatorentabelle wurde vom Vf. etwas modifiziert und zur Bestimmung der $H^{\cdot}$-Ionkonz. im Blutserum und Harn von Kaninchen benutzt, denen Säuren oder Alkalicarbonat in die Jugularvene eingespritzt war. Die fast neutrale Rk. des Blutes wurde durch Säureeinspritzung in einigen Fällen gar nicht, in anderen Fällen bis zu einer $H^{\cdot}$-Konz. von 10^{-7} oder 10^{-6} Mol/l verändert. Nur einmal (n-Milchsäure) wurde 10^{-5} erreicht. Die Acidität des Harns war meist die gleiche wie die des Blutserums. Bei Einspritzung von Sodalsg. wurden Blut und Harn alkalischer, etwa entsprechend $[H^{\cdot}] = 10^{-8}$ bis 10^{-9} Mol/l. Daß die Neutralität bei Säureeinfuhr angenähert erhalten bleibt, erklärt Vf. damit, daß die Säure dem Muskelgewebe zugeführt und dort fixiert wird; wahrscheinlich kommt wohl aber der Pufferwirkung des Hydrokarbonates und Phosphates im Blut dabei die Hauptrolle zu.

---

1) Im Original falsch berechnet.

2) Arch. für experiment. Pathologie u. Pharmakologie. Suppl. 1908 (Festschrift f. O. Schmiedeberg), S. 517.

Digitized by Google

E. Tezner veröffentlicht Beiträge zur Analyse der Gefrierpunkterniedrigung physiologischer Flüssigkeiten (I. Mitteilung. Gefrierpunkterniedrigung von Gemischen[1]). Vf. wünscht durch seine Unterss. festzustellen, inwieweit sich die Gefrierpunktserniedrigung physiologischer Fll., die ja Elektrolyte und Nichtelektrolyte nebeneinander gelöst enthalten und überdies vielfach Emulsionen sind, additiv aus den Gefrierpunktserniedrigungen zusammensetzt. Als Vorstudie wurde zunächst diese Frage für einige einfache synthetische Gemische, die neben einem Elektrolyten einen Nichtelektrolyten enthielten, experimentell beantwortet.

A. Elektrolyt: $^n/_{25}$ HCl.

Konz. des Nichtelektrolyten (Raoult)	Δ' berechnete Gefrierpunktserniedrigungen Grad	Δ gefundene Gefrierpunktserniedrigungen Grad	$\Delta - \Delta'$
Nichtelektrolyt: Phenol.			
0,00 930	0,1613°	0,1607°	— 0,0006°
0,01 659	0,1749	0,1753	+ 0,0004
0,02 271	0,1866	0,1860	— 0,0006
0,03 269	0,2062	0,2057	— 0,0005
0,05 022	0,2420	0,2400	— 0,0020
Nichtelektrolyt: Resorcin.			
0,00 788	0,1580°	0,1573°	— 0,0007°
0,01 416	0,1698	0,1698	± 0
0,01 903	0,1799	0,1791	— 0,0008
0,02 508	0,1917	0,1908	— 0,0009
0,03 449	0,2086	0,2068	— 0,0018
Nichtelektrolyt: d-Glukose.			
0,00 827	0,1600°	0,1590°	— 0,0010°
0,01 194	0,1667	0,1650	— 0,0017
0,01 320	0,1692	0,1672	— 0,0020
0,01 543	0,1735	0,1715	— 0,0020
0,02 077	0,1839	0,1821	— 0,0018
Nichtelektrolyt: Saccharose.			
0,00 578	0,1508°	0,1510°	+ 0,0002°
0,00 755	0,1551	0,1550	— 0,0001
0,00 810	0,1564	0,1556	— 0,0008
0,00 994	0,1607	0,1596	— 0,0011
0,01 152	0,1642	0,1637	— 0,0005
0,01 295	0,1673	0,1666	— 0,0007
0,01 571	0,1730	0,1717	— 0,0013

1) Z. physiol. Chem. **54**. 95.

Digitized by Google

Nichtelektrolyt: Harnstoff.

Konz. des Nichtelektrolyten (Raoult)	Δ' berechnete Gefrierpunktserniedrigungen Grad	Δ gefundene Gefrierpunktserniedrigungen Grad	$\Delta - \Delta'$
0.00 715	0,1551°	0,1534°	— 0,0017°
0,01 125	0,1626	0,1616	— 0,0010
0,01 655	0,1724	0,1710	— 0,0014
0,02 585	0,1910	0,1888	— 0,0022
0,02 861	0,1970	0,1946	— 0,0024

B. Elektrolyt: $^n/_{25}$ Na_2SO_4.

Nichtelektrolyt: Saccharose.

0,00 608	0,1517°	0,1520°	+ 0,0003°
0,00 963	0,1598	0,1591	— 0,0007
0,01 297	0,1674	0,1662	— 0,0012

Die unter der Annahme additiven Verhaltens berechneten Gefrierpunktserniedrigungen sind fast ausnahmslos größer als die gefundenen. Die Differenzen sind nicht so groß, daß man sie zur Grundlage weitgehender theoretischer Berechnungen machen könnte; doch ist es sehr wahrscheinlich, daß die Verkleinerung der Gefrierpunktserniedrigung auf einer Herabsetzung der elektrolytischen Diss. des Elektrolyten durch die Auflösung eines Nichtelektrolyten im Wasser beruht. Für diese Erklärung spricht auch, daß die DC des Wassers durch Zusatz von Nichtelektrolyten wie Saccharose, Methylalkohol herabgesetzt wird.

Wo. Ostwald veröffentlicht in einer vorläufigen Mitteilung seine theoretischen Anschauungen über die Natur der Bindung der Gase im Blut und in seinen Bestandteilen.[1] Qualitative und quantitative Erwägungen deuten darauf hin, daß die Bindung von Sauerstoff und von Kohlendioxyd im Blut Adsorptionsvorgänge sind. Die Druckabhängigkeit der Absorption von CO_2 durch Hämoglobinlsgg. und Blut sowie des Sauerstoffs durch Blut gehorcht weitgehend dem Freundlichschen Adsorptionsgesetz. Daß dieses bisher nur für die Adsorption an festen, porösen Stoffen bestätigte Gesetz auch hier bei der Gasaufnahme durch Lösungen sich als gültig erweist, beruht auf der kolloiden Natur der betrachteten Lsgg. Von einem von Geffcken untersuchten Fall (Lsl. von Gasen in Ferrihydroxydsol) abgesehen, ist dies die erste näher untersuchte Gasabsorption in kolloiden Lsgg.

1) Koll. Z. 2. 264 und 294.

Digitized by Google

Arrhenius (Über Agglutination und Koagulation[1]) sucht eine Entscheidung zwischen der Kolloidtheorie und der chem. Theorie der Agglutination herbeizuführen. Nach ersterer ballen sich die suspendierten Teilchen, Bakterien oder Erythrocyten, unter dem Einfluß von Elektrolyten oder Agglutininen zusammen und sinken dann nieder; nach der chem. Anschauung (Duclaux) hängt die Agglutination von der Koagulation gewisser Substanzen in den Zellen und besonders in den Zellwänden ab, wobei die Zellen sozusagen aneinandergeleimt und -gepreßt werden und niedersinken. Vf. stellte Agglutinations- und Koagulations- (Fällungs-) Versuche mit roten Blutkörperchen aus Ochsenblut an. Bei den Agglutinationsversuchen wurden Erythrocyten in Lsgg. von Natriumchlorid (0,9 %) oder Rohrzucker (7 %) suspendiert und die Anzahl ccm versch. molarer Salzlsgg. ermittelt, die in einem bestimmten Vol. der Blutkörperchenemulsion Agglutination bewirkte. Bei den Präzipitationsversuchen wurden rote Blutkörperchen in Wasser hämolytisch gelöst und die Lsgg. mit NaCl- bzw. Rohrzuckerlsg. verd. Dann wurden die gleichen Salzlsgg. wie bei den Agglutinationsversuchen zugesetzt und die Mengen ermittelt, bei denen die Fällung begann. Die Versuche, die sich auf eine größere Zahl von Salzen und Säuren erstrecken, lehren, daß zwischen Agglutinationskraft und fällender Wirkung deutlicher Parallelismus besteht. Nur bei Thorium- und Uranylnitrat wurden Ausnahmen von dieser Regel gefunden. Vf. stimmt auf Grund dieser und einiger weiterer Feststellungen der Ansicht von Duclaux zu, daß die Agglutination auf eine Koagulation (Präzipitation) zurückzuführen ist und daß die Präzipitation im vorliegenden Falle auf einer Rk. zwischen Metallionen und dem Eiweiß der Blutkörperchen beruht.

L. Grünhut betrachtet die schweflige Säure in biochemischer Beziehung.[2] Nach den Unterss. von Kerp und Baur[3] sowie von Rost und Franz[4] u. a. ist die Giftwirkung der komplexen aldehyd- und ketonschwefligen Säuren um so größer, je stärker ihr Komplexzerfall ist, d. h. je größer ihr Gehalt an sog. „freier schwefliger Säure“ (d. i. Sulfit + schweflige Säure) ist. Schwefeldioxydlsgg. zeigen gegenüber Natriumbisulfitlsgg. erhöhte Giftwirkung, die als spez. Wirkung der Molekelarten SO_2 und H_2SO_3 anzusehen ist. Die Abhandlung enthält u. a. einen Versuch, das Verhältnis H_2SO_3/SO_2,

1) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1382.

2) Biochem. Z. **11**. 89.

3) Arb. aus dem Kais. Ges.-Amt **21**. 141 (1904); **26**. 231 (1907); Jahrb. Elch. **14**. 473ff. (1907).

4) Ib. **21**. 304 (1904).

Digitized by Google

also den Hydratationsgrad der schwefligen Säure in ihren Lsgg. zu ermitteln; die Rechnung beruht jedoch auf irrtümlicher Grundlage.

Fermente und Enzyme. — Im Vorjahre hatten wir über Versuche von Ascoli und Izar[1] berichtet, nach denen gewisse physiologische Fermentwirkungen durch Zusatz anorg. Kolloidstoffe gefördert werden können. Nunmehr hat Pincussohn (Beeinflussung von Fermenten durch Kolloide. I. Wirkung von anorganischen Kolloiden auf Pepsin[2]) Unterss. darüber angestellt, ob sich auch die verdauende Wirkung des Pepsins (auf Edestin) in ähnlicher Weise beeinflussen läßt. Eine Förderung der Verdauung durch anorg. Kolloide konnte jedoch in keinem Falle beobachtet werden; vielmehr trat eine Hemmung ein. Diese war am geringsten bei den elektrisch dargestellten reinen Metallkolloiden (Ag, Bi + Hg, Au, Pt, stärker beim kolloiden Eisenhydroxyd und bei chem. dargestellten, mit Eiweißschutzkolloiden versehenen Metallen.

Leonor Michaelis (Die Adsorptionsaffinitäten des Invertins[3]) zeigt, daß man die Adsorptionseigenschaften der Fermente benutzen kann, um ihren Ladungssinn zu ermitteln. Lsgg. des Hefeinvertins wurden einmal mit elektroneg. Substanzen, Kaolin, Mastix, Arsensulfid, anderseits mit pos. Stoffen, kolloidem Eisenhydroxyd, Tonerde, geschüttelt. Nur letztere gaben eine Fällung und hinterließen fermentfreie Lsgg. Invertin ist demnach ein neg. Kolloid. Seine fermentative Wirksamkeit behält es auch im adsorbierten Zustande. Man kann die Adsorptionseigenschaften des Fermentes zu seiner Trennung von eiweißartigen Beimengungen benutzen.

Derselbe bringt in Gemeinschaft mit M. Ehrenreich weitere Beiträge zur Adsorptionsanalyse der Fermente.[4] Pepsin wird von Tonerde, nicht aber von Kaolin adsorbiert, hat also neg., sauren Charakter. Malzdiastase ist amphoter: sie verhält sich in neutralen und alkalischen Lsgg. wie eine Säure, in sauren wird sie positiviert. Speicheldiastase und Trypsin sind ebenfalls amphoter und werden unter allen Umständen sowohl von Kaolin wie von Tonerde adsorbiert. In einem Nachtrag zeigt Michaelis[5], daß auch das Pepsin unter geeigneten Bedingungen von Kaolin vollständig adsorbiert wird, daß es sich also ebenfalls amphoter verhält.

---

1) Biochem. Z. **5**. 394; **6**. 192 (1907); Jahrb. Elch. **14**. 482 (1907).
2) Ib. **8**. 387.
3) Ib. **7**. 488.
4) Ib. **10**. 283.
5) Ib. **12**. 26.

Digitized by Google

Kinetik der Fermente. — Die Kinetik der fermentativen Zuckerinversion[1] behandelt L. Michaelis in einem kritischen Sammelref. Vf. betont mit Recht, daß der Versuch, aus dem Gschwverlauf der Fermentwirkung einen Schluß auf das Wesen dieser Wirkungen zu ziehen, selbst in dem so eingehend und von vielen Seiten untersuchten Falle der fermentativen Zuckerinversion noch keineswegs gelungen ist.

C. S. Hudson (Die Inversion von Rohrzucker durch Invertase[2]) weist auf einen schwerwiegenden Fehler hin, der sich in den meisten Arbeiten über die Wirkung der Invertase auf Rohrzucker findet. Bei der polarimetrischen Verfolgung des Vorganges ist der Mutarotation der neu gebildeten Dextrose Rechnung zu tragen. Man muß, um den Fortschritt der Inversion bis zu einem bestimmten Zeitpunkte durch polarimetrische Messung festzustellen, die Wirkung der Invertase durch Zusatz eines Tropfens einer starken Alkalilsg. aufheben und dann bis zur optischen Messung so lange warten, bis die Mutarotation ihr Ende erreicht hat. Obwohl O'Sullivan und Tompson[3] bereits im Jahre 1890 auf diese Fehlerquelle hingewiesen und gezeigt haben, daß bei ihrer Beseitigung die Rk. deutlich monomolekular gefunden wird, haben in der Folgezeit doch zahlreiche Autoren falsch gearbeitet und infolgedessen den monomolekularen Verlauf in Abrede gestellt. — Inversionsversuche in saurer Lsg. können durch jene Fehlerquelle nicht berührt werden, da die Mutarotation hier äußerst schnell abläuft. Wenn Jul. Meyer[4] gewisse Unstimmigkeiten bei seinen Inversionsversuchen in saurer Lsg. durch den Einfluß der Mutarotation auf die polariskopische Ablesung zu deuten sucht, so ist das unrichtig; seine Versuchsergebnisse lassen sich leicht anders erklären.

In einer zweiten Abhandlung (Die Inversion von Rohrzucker durch Invertase[5]) bestätigt Hudson die Beobachtungen von O'Sullivan und Tompson durch weitere neue Messungen. Statt eines Zusatzes von Alkalilauge zur Zerstörung der Invertase benutzt man besser 10 ccm 0,2 mol. Na_2CO_3 auf 100 ccm Lsg., da freies Alkali die Fruktose rasch zersetzt. Inversionsversuche an 5 proz. Rohrzuckerlsgg. bei 30° zeigten, daß die invertierende Wirkung der Invertase durch Ggw. sehr kleiner HCl-Mengen bedeutend ge-

1) Biochem. Centralbl. **7**. 629.
2) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1160; Jahrb. Elch. **15**. 252 (1908).
3) J. Chem. Soc. **57**. 834 (1890).
4) Z. physik. Chem. **62**. 59; Jahrb. Elch. **15**. 230 (1908).
5) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1564.

Digitized by Google

steigert wird; weiterer Zusatz von HCl ist zunächst ohne Einfluß, dann wird die Rk-Gschw. wieder herabgesetzt (vgl. Fig. 26). Die Inversionsgschw. verd. wie konz. Rohrzuckerlsgg. ist genau proportional der anwesenden Invertasemenge. Die übrigen Ergebnisse der Unters. betreffen die Kinetik der Mutarotation von Glukose und Fruktose in saurer Lsg. und den Mechanismus der Rohrzuckerinversion.[1]

S. F. Acree (Katalytische Wirkung von Enzymen[2]) bemerkt im Anschluß an die Veröffentlichungen von Hudson, daß er gelegentlich einer Unters. mit Hinkins über die Einwirkung von Enzymen auf Triacetylglukose zu ähnlichen Ergebnissen gekommen ist. Die Enzymwirkungen fügen sich den Gesetzen der Katalyse und sind durch Annahme von labilen Zwischenprodukten aus Enzym und Substrat zu erklären; die Annahme einer besonderen Lebensenergie bei Enzymrkk. ist überflüssig.

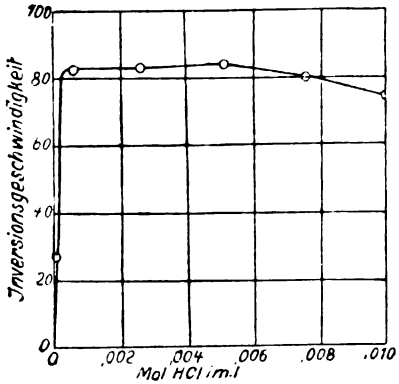


Fig. 26.

Sehr eingehende physikochemische Untersuchungen über die Amylase und Maltase hat Frl. Ch. Philoche[3] veröffentlicht. Die Enzyme wirken als kolloide gelöste Katalysatoren, besitzen also mikroheterogene Struktur. Verfasserin unterscheidet daher zwei Klassen der fermentativen Prozesse, nämlich 1. Einwirkung des kolloiden Katalysators auf kristalloid gelöste, und 2. auf kolloid gelöste Stoffe. Als Beispiel für 1 wurde die hydrolytische Spaltung der Maltose in Ggw. von Maltase, als Beispiel für 2 die Spaltung von lsl. Stärke und von Glykogen durch pflanzliche und tierische Amylase (Diastase, Taka-Diastase, Pankreassaft) weitgehend kinetisch untersucht. Von den zahlreichen Ergebnissen seien nur die folgenden angeführt:

In allen Fällen wächst die Anfangsgschw. der Hydrolyse (bei konstanter Menge der Diastase) mit zunehmender Konz. des zu spaltenden Stoffes im Anfang ziemlich stark an, wird aber von einem gewissen Konz-wert (z. B. bei Stärke von 2,5 %) an konstant. Nur beim Glykogen wurde selbst bei 5 % keine völlige Konstanz erreicht,

1) Vgl. Jahrb. Elch. **15**. 231 (1908).
2) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1755.
3) J. de Chim. Phys. **6**. 212 u. 355; Jahrb. Elch. **15**. 252 (1908).

Digitized by Google

dürfte aber bei noch höheren Konzz. ebenfalls eintreten. Man kann die Anfangsgschww. darstellen in der Form

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = Ka\frac{1}{1+ma},$$

wo K und m Konstt. sind und a die Konz. bedeutet. Es ist dies die gleiche Beziehung, die V. Henri für die Wirksamkeit des Invertins u. a. Enzyme gültig gefunden hat. — Die Beziehung zwischen Diastasekonz. c und Anfangsgschw. der Hydrolyse läßt sich annähernd in der Form

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = Bc - Ac^2$$

wiedergeben; die Gschw. ist also nur bei kleinen Diastasekonzz. der letzteren proportional. Die Verzuckerung der Stärke läßt sich noch mit sehr kleinen Diastasemengen (1 g/250000 ccm), wenn auch langsam, praktisch vollständig zu Ende führen. Dagegen braucht man verhältnismäßig sehr große Diastasemengen (1 g/50 ccm), um 2 proz. Glykogenlsgg. vollständig zu verzuckern. Bei kleineren Diastasemengen bleibt die Rk. vorher stehen. Dies kann jedoch nicht auf eine Veränderung des Fermentes zurückgeführt werden, da dieses sich einem neuen Zusatz von Glykogen gegenüber wieder als wirksam erweist. Jedenfalls ist das Glykogen, soweit es im Endzustande nicht in Maltose übergegangen ist, doch nicht mehr als solches in Lsg., da es durch Jod nicht mehr braun gefärbt wird.

Der kinetische Verlauf der Maltosespaltung ist ein recht komplizierter, namentlich, wenn man von vorherein das Spaltprodukt, Glukose, zusetzt. Verhältnismäßig am besten bewährt sich dann die Formel von Bodenstein

$$k = \frac{a+g}{t}\left(\frac{2x}{a+g} + \ln\frac{a}{a-x}\right),$$

wo a die Anfangskonz. der Maltose, g die der Glukose bedeutet. Auch die diastatische Hydrolyse der Stärke folgt keinem einfachen Gesetz.

Von den quantitativen Ergebnissen der Unters. erscheint von besonderem Interesse, daß die Mengen Malzdiastase, die erforderlich sind, um Glykogen mit gleicher Gschw. wie Stärke zu hydrolysieren, 20 bis 100 mal so groß sind wie die entsprechenden für Stärke. Dagegen zeigt die Diastase des Pankreas beiden Zuckerarten gegenüber etwa die gleiche Wirksamkeit, ist also der Spaltung des tierischen Zuckers viel besser angepaßt. — Bezüglich der theoretischen Ausführungen

Digitized by Google

der Verfasserin sei nur erwähnt, daß sie die Kompliziertheit der Kinetik dieser Enzymrkk. auf die Bildung von Adsorptionsverbb. zwischen Enzym und Substrat zurückführt.

Einen Einblick in die Ursachen, welche die oft so großen Komplikationen im kinetischen Verlauf von Fermentrkk. bedingen können, gibt eine Unters. von S. G. Hedin (Zur Kinetik der Enzyme[1]). Es wird ziemlich allgemein angenommen, daß nicht die Enzyme als solche wirken, sondern Verbb., die sie mit dem Substrat eingehen. Für die Gschw. wird also maßgebend sein, wie sich das Enzym verteilt, ob es noch an andere Substrate oder an die Rk-produkte gebunden oder in ihnen gelöst wird. Bei der Verdauung des Caseins mit Trypsin ergab sich, daß bei gleicher Substratmenge und gleichem Umsatz das Produkt aus Fermentmenge und Zeit konstant ist. Der Gschw-koeff. der Rk. ist also der Fermentmenge proportional. Mithin muß im Sinne der obigen Bemerkungen das Verhältnis zwischen den von den versch. an der Rk. beteiligten Stoffen aufgenommenen Enzymmengen konstant sein. Setzt man aber dem Verdauungsgemisch Eierklar zu, das an sich vom Trypsin gar nicht angegriffen wird, so verliert das genannte Zeitgesetz seine Gültigkeit, da dieser Stoff einen Teil des Fermentes adsorbiert, und zwar nicht mit einem von der Konz. des Fermentes unabhängigen Teilungskoeff., sondern nach dem Adsorptionsgesetz. Infolgedessen nimmt das Eierklar aus verd. Trypsinlsgg. verhältnismäßig mehr Ferment auf als aus konz., und die für die Caseinverdauung wirksamen Fermentmengen sind nicht mehr der Gesamtmenge des Fermentes proportional.

Bayliss zeigt in seinen Untersuchungen über die Natur der Enzymwirkung (I. Über die Ursache des Anstiegs der elektrischen Leitfähigkeit bei Einwirkung von Trypsin[2]), daß die Messung der Leitf. ein gutes Hilfsmittel bei der Beobachtung fermentativer Eiweißspaltungen ist. Wie Versuche über die Trypsinverdauung des Caseins lehren, kann man den bedeutenden Anstieg der Leitf. nicht durch die Verringerung der Viskosität oder Freimachung adsorbierter Elektrolyte erklären. Die Hauptursache ist die Entstehung von Aminosäuren und Peptonen. Um den Anteil der einzelnen Aminosäuren an der Leitf. schätzen zu können, wurden sie für sich der Leitf-messung unterworfen. Dabei zeigte sich, daß die einbasischen Monoaminosäuren, wie Glykokoll, Alanin, Leucin

1) Z. physiol. Chem. **57**. 468.
2) The J. of. Physiol. **36**. 221.

Digitized by Google

nur wenig leiten, während den zweibasischen Aminosäuren, Asparagin- und Glutaminsäure, sowie dem Lysin, einer Diaminosäure, hohes Leitv. zukommt.

Auch die Bestimmung der H'- und OH'-Konz. durch Gaskettenmessung ist zur Verfolgung fermentativer Prozesse herangezogen worden. Brailsford Robertson und C. L. A. Schmidt (Über die Rolle des Alkalis bei der hydrolytischen Eiweißspaltung durch Trypsin[1] haben Casein und Protamin in Ggw. geringer Mengen von freiem Alkali durch Trypsin gespalten und die Abnahme der OH'-Konz. durch Messung des Wasserstoffpotentials in der Lsg. beobachtet. Die Abnahme von OH' verläuft bei größeren Konzz. als 10^{-6} Mol/l nach der Gleichung erster Ordnung, bei Konzz. zwischen 10^{-6} und dem Neutralpunkt nach der zweiten Ordnung, also rascher. Der kinetische Verlauf ist danach ähnlich, wie wenn der wirksame Katalysator eine hydrolysierbare Verb. des Trypsins mit dem Alkali wäre. Das Gebiet der optimalen Wirkung des Trypsins wird nach dem Angeführten nach unten durch die Konz. 10^{-6} Mol OH'/l begrenzt, dann steigt die Wirksamkeit mit der Menge des Alkalis, bis sich von $^1/_{1500}$ n OH' an (Versuche von Taylor) die schädigende Wirkung des Alkalis bemerkbar macht.

Kurt Meyer hat Versuche über die Gültigkeit des sog. Schützschen Gesetzes[2] angestellt, nach dem die von einem Ferment verdaute Stoffmenge proportional $\sqrt{p\,t}$ sein soll, wo p die Fermentkonz. und t die Zeit bedeutet. Die Verdauung des Edestins durch Pepsinsalzsäure schließt sich hinsichtlich der Abhängigkeit von p dem obigen Gesetz gut an; auch die Proportionalität mit $\sqrt{t}$ ist angenähert erfüllt. Dagegen gehorcht die Caseinverdauung mit Trypsin dem Gesetz nicht.

Rk-kinetische Unterss. von A. Bach über die Wirkungsweise der Tyrosinase[3] führten zu dem Ergebnis, daß die Gschw., mit der dieses Ferment (gewonnen aus Russula delica) auf Tyrosin einwirkt, dem Massengesetze folgt. Allerdings treten in den späteren Rk-stadien Abweichungen ein, die auf einer Erschöpfung des Fermentes beruhen; letztere macht sich um so mehr geltend, je größer die Konzz. an Ferment und Substrat sind, d. h. je größer die Rkgschw. ist. Auch Sauerstoff und Licht schwächen bei gleichzeitiger Einwirkung die Aktivität des Fermentes.

---

1) The J. of. Biol. Chem. **5**. 31.

2) Berl. Klin. Woch. **45**. 1485; vgl. auch Jahrb. Elch. **15**. 253 (1908).

3) Ber. **41**. 216, 221, 225, 226.

Digitized by Google

Die bereits öfters festgestellte aktivierende Wirkung von Mn- und Eisensalzen auf Fermente konnten A. Gigon und T. Rosenberg (Über die Einwirkung des Mangan- und Eisensulfats auf diastatische Fermente[1]) durch neue Beobachtungen bestätigen. Die amylolytische Wirkung von Blutserum- und Pankreasdiastase wird durch geringe Mengen der genannten Schwermetallsalze bedeutend erhöht.

Wo. Ostwald beantwortet auf Grund einer sehr eingehenden, namentlich in biologischer Hinsicht interessanten Unters. (Über die Lichtempfindlichkeit tierischer Oxydasen und über die Beziehungen dieser Eigenschaft zu den Erscheinungen des tierischen Phototropismus[2]) die Frage, ob ein Zusammenhang der phototropischen Erscheinungen mit den Atmungs- oder Oxydationsvorgängen im allgemeinen Sinne, d. h. mit der Gewebeatmung besteht. Zur experimentellen Entscheidung wurde die Lichtempfindlichkeit der oxydativen Fermente, die bei der Gewebeatmung zweifellos eine wichtige Rolle spielen, untersucht. Die Versuche erstrecken sich auf die H_2O_2 zersetzende Katalase, gewonnen aus lebenden Dytiscus, Hydrophilus, Porthesia-Räupchen und getrockneten Porthesia-Räupchen, sowie auf die Guajac bläuende Peroxydase, endlich auf den Einfluß des Lichtes auf den Gehalt lebender Räupchen an diesen Fermenten. Es ergab sich, daß pos. phototropische Tiere außerordentlich katalasereich, aber peroxydasearm, neg. phototropische hingegen sehr peroxydasereich und verhältnismäßig katalasearm sind. In derselben Weise, wie der Katalasegehalt lebender Porthesia-Räupchen durch Licht zerstört wird, vermehrt sich ihr Peroxydasengehalt. Vf. kommt demnach zu dem Ergebnis, daß die obige Frage in bejahendem Sinne zu beantworten ist.

O. Loew (Zur physiologischen Bedeutung der Katalase[3]) bespricht die neueren Arbeiten, die sich mit der physiologischen Bedeutung und dem Vorkommen der Katalase befassen, vom kritischen Standpunkte, und kommt zu dem Ergebnis, daß wir bisher nur die Eigenschaft dieses Fermentes, H_2O_2 zu zersetzen, kennen, für irgendeine andere Funktion aber keine Anhaltspunkte besitzen.

Nach Versuchen von Purvis und Wilks (Der Einfluß von Licht und von Kupfer auf die Gärung[4]) übt das Licht keinen

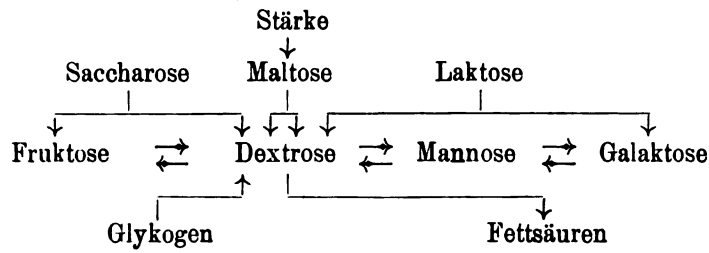
---

1) Skand. Arch. f. Physiol. **20**. 423.
2) Biochem. Z. **10**. 1.
3) Centralbl. f. Bakteriologie u. Parasitenkunde [2] **21**. 1.
4) Proc. Cambr. Phil Soc. **14**. 361.

Digitized by Google

merklichen Einfluß auf die Hefegärung aus, wenn diese in Glasgefäßen vorgenommen wird. In Kupfergefäßen jedoch, die an sich die Gärung infolge von Cu-Abgabe an die Lsg. hemmen, wird namentlich durch weißes und blaues Licht die Gärung befördert, da das Licht die säurebildenden Bakterien schädigt und damit die Auflsg. des Kupfers verringert.

Schade betrachtet die Vorgänge der Gärung vom Standpunkt der Katalyse[1] aus. Am Beispiel des tierischen Kohlehydratstoffwechsels tritt der Parallelismus von fermentativen und katalytischen Prozessen sehr deutlich in die Erscheinung. Das Schema der durch anorg. Katalysatoren einleitbaren Rkk.



entspricht fast völlig den fermentativen Vorgängen im menschlichen und tierischen Organismus. Vf. legt sich nun die Frage vor, ob ein ähnlicher Parallelismus auch für die Gärungsprozesse besteht, d. h. ob es möglich ist, vom Zucker als Ausgangsmaterial durch einfache Katalysatoren zu Abbauprodukten zu gelangen, die mit denen der alkoholischen und der Milchsäuregärung vergleichbar sind. Die fermentative Bildung der Milchsäure findet in der Spaltung der Dextrose in Ggw. von Hydroxylionen zu Milchsäure (Hoppe-Seyler, Kiliani u. a.) ihr Analogon. Aber auch der weitere Abbau der Milchsäure läßt sich mit anorg. Katalysatoren nachahmen:

Milchsäure
↓ (Schwefelsäure als Katalysator)
Acetaldehyd + Ameisensäure
↓ (Rhodium als Katalysator)
Alkohol + Kohlensäure.

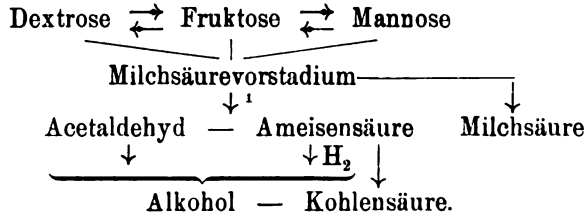
Die letztere dieser beiden Rkk. ist durch Unterss. des Vf.[2] festgestellt worden. Vf. führt aus, daß für den fermentativen Abbau des Zuckers ein ähnliches Schema anzunehmen ist und daß man zu

1) Biochem. Z. **7**. 299.

2) Z. physik. Chem. **57**. 17 (1906); **60**. 510 (1908); vgl. auch Buchner, Meisenheimer und Schade, Ber. **39**. 4218 (1906).

Digitized by Google

einer einheitlichen Auffassung beider Vorgänge gelangt, wenn man folgendes modifizierte Schema annimmt, das gleichzeitig den Nebenprodukten der Gärung Rechnung trägt:



1) Hypothetische Rk.

Digitized by Google

Digitized by Google

89031597370

b89031597370a

Digitized by Google

G. E. STECHERT & Co

Digitized by Google

89031597370

b89031597370a

Digitized by Google